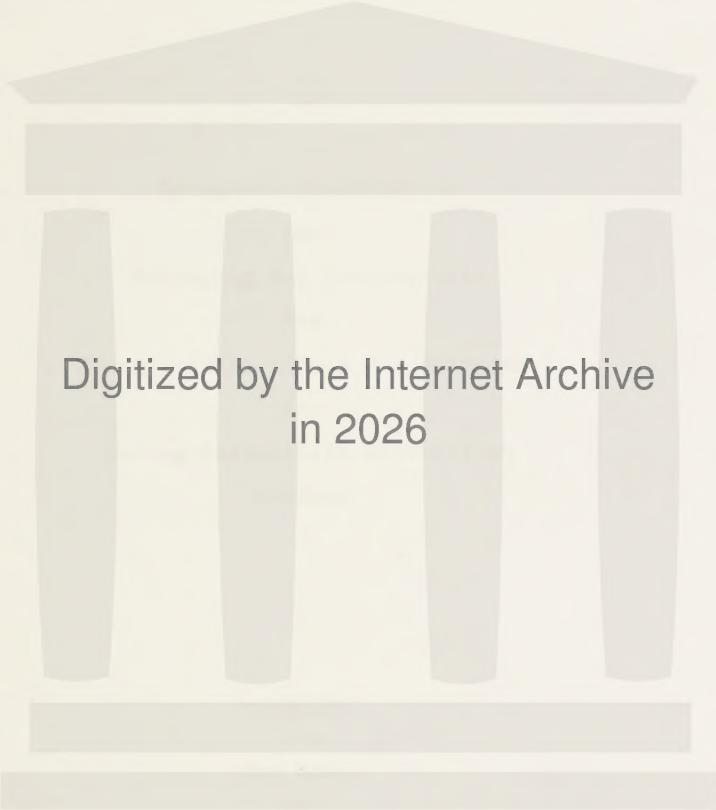


IONENAUSTAUSCH IN
NICHTWÄSSRIGEN MEDIEN

Max Amann

1975



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551925_0031

IONENAUSTAUSCH IN NICHTWÄSSRIGEN MEDIEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereiches Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Max Amann
aus
München

November 1974

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Dickel
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 19.6.1975

Vorliegende Arbeit wurde zwischen Januar 1964 und August 1974 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Dickel,

danke ich für Überlassung der Arbeit, wertvolle Ratschläge und großzügige Behandlung meiner Angelegenheiten.

Der Firma Bayer AG, Leverkusen, danke ich für die Überlassung der Austauscher.





Einleitung

	Seite
1 <u>Einleitung</u>	1
2 <u>Die im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole</u>	3
2.1 Lösungsmittel	3
2.2 Eigenschaften der Lösungsmittel	3
2.3 Ionen	3
2.4 Austauscher	3
3 <u>Materialien</u>	5
3.1 Die zu den Versuchen verwendeten Austauscher	5
3.1.1 Allgemeines	5
3.1.2 Die Reinigung der verwendeten Austauscher	7
3.1.3 Die Bestimmung des Beladungswertes der Austauscher	9
3.1.4 Die verwendeten Austauscher im einzelnen	11
3.2 Die bei den Versuchen verwendeten Ionen	12
3.2.1 Allgemeines	12
3.2.2 Erläuterungen zur Tabelle der Eigenschaften der verwendeten Ionen	13
3.2.3 Tabelle der Ionen und ihrer Eigenschaften	14
3.2.4 Das Molvolumen der Ionen	15
3.2.5 Die Stokes-Radien der Ionen. Das Verfahren zur Korrektur nach Nightingale	16
3.2.6 Ein Verfahren zur Berechnung von korrigierten Solvationszahlen aus den korrigierten Stokes-Radien der Ionen und dem korrigierten Molvolumen der Lösungsmittel	17
3.3 Die Lösungsmittel	18
3.3.1 Allgemeines; die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel	18
3.3.2 Die in der Tabelle (3.3.3) beschriebenen Eigenschaften der reinen Lösungsmittel	19

3.3.3	Tabelle der Lösungsmittleigenschaften	20
3.3.4	Molekülgestalt und Dipolmoment der ionisierenden Lösungsmittel	21
3.3.5	Assoziation ionisierender Lösungsmittel	23
3.3.6	Die Molrefraktion der Lösungsmittel	27
3.3.7	Die Raumerfüllung im flüssigen, reinen Lösungsmittel	29
3.3.8	Das Korrekturverfahren zur Berechnung der wahren Raumerfüllung g^* eines Lösungsmittels	30
3.3.9	Das Korrekturverfahren zur Bestimmung des wahren Molvolumens V_{mol}^* eines Lösungsmittels	31
3.3.10	Basizität und Donizität der Lösungsmittel	32
3.3.11	Der E_{T} -Wert der Lösungsmittel	37
3.3.12	Chemische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel	38
3.3.13	Der Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel	40
3.4	Die Lösungen	41
3.4.1	Löslichkeit von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln	41
3.4.2	Kalorische Erscheinungen beim Lösen von Salzen	42
3.4.3	Ionen in Lösung	43
3.4.4	Der Einfluß gelöster Ionen auf die Struktur der Lösungsmittel. Überblick über die Ionensolvatation	44
3.4.5	Spezielle Erscheinungen bei der Solvatation der Ionen. Der prinzipielle Unterschied zwischen Kationen- und Anionensolvat.	46
3.4.6	Wasserstoffbrücken in Lösungen. Beziehung zur Basizität und Weichheit der Lösungsmittel	47
3.4.7	Die Solvatation der Ionen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel. Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen von Pearson.	47
3.5	Der gequollene Ionenaustauscher	49
3.5.1	Der Unterschied zwischen einem gequollenen Ionenaustauscher und einer konzentrierten Lösung eines ihm ähnlichen Salzes	49
3.5.2	Die Aktivität von Ionen in Ionenaustauschern	51
3.5.3	Der Zustand der Ionen im gequollenen Austauscher	51
3.5.4	Der Zustand des Lösungsmittels im gequollenen Austauscher	54

4	<u>Die Quellungsversuche</u>	57
4.1	Die Durchführung der Versuche	57
4.1.1	Das Verfahren	57
4.1.2	Die chemische Beständigkeit der verwendeten Austauscher	57
4.1.3	Metastabile Quellungszustände. Ihre Vermeidung durch entsprechende Versuchsführung	58
4.2	Die Ergebnisse der Quellungsversuche	59
4.2.1	Erklärung der in den Spalten der Tabellen aufgeführten Werte	59
4.2.2	Die Tabellen mit den Quellungsversuchen	59
4.2.3	Erklärung der Tabelle mit den Quellvolumina	66
4.2.4	Die Tabelle mit den Quellvolumina	67
4.3	Diskussion der Versuchsergebnisse	68
4.3.1	Die Größe der Quellung in nichtwässrigen Medien, verglichen mit der in Wasser	68
4.3.2	Beispiele für stärkere Quellung in nichtwässrigen Lösungsmitteln als in Wasser	69
4.3.3	Die Beziehung zwischen Quellung in mol/val und Quellvolumen in ml/val	70
4.3.4	Vergleich der Quellung hochporöser und nichtporöser Austauscher	71
4.3.5	Die drei Möglichkeiten der Quellung	72
4.3.6	Quellung der Austauscher mit den Gegenionen H^+ oder OH^- in protonischen und aprotonischen Lösungsmitteln	74
4.3.7	Die Beziehung zwischen Quellungszahlen von Ionenaustauschern und den Solvatationszahlen von Ionen in Lösung. - Solvation der Ankergruppen	76
4.3.8	Die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment der Lösungsmittel und der Quellung der Austauscher	78
4.3.9	Die Beziehung zwischen dem E_T -Wert der Lösungsmittel und der Quellung von Ionenaustauschern	81
4.3.10	Der Zusammenhang zwischen der Eigenstruktur der Lösungsmittel und der Quellung von Ionenaustauschern	82

4.3.11	Die Abhängigkeit der Quellung von Ionenaustauschern von Basizität und Donizität der Lösungsmittel. - Skala der Basizität der Lösungsmittel aus der Quellung von $S\ 100\ H^+$	86
5	<u>Die Gleichgewichtsversuche</u>	90
5.1	Die Durchführung der Gleichgewichtsversuche	90
5.1.1	Das Verfahren zur Durchführung von Gleichgewichtsversuchen	90
5.1.2	Die einfachsten Bedingungen für die Durchführung eines Gleichgewichtsversuches am Ionenaustauscher	90
5.1.3	Verteilungskoeffizient und Selektivitätskoeffizient	91
5.1.4	Analytik der Gleichgewichtsversuche	94
5.1.5	Die Berechnung der Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche	96
5.2	Die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche	98
5.2.1	Erklärung der Angaben in den Spalten der Tabellen	98
5.2.2	Die Tabellen mit den Gleichgewichtsversuchen	98
5.3	Diskussion der Versuchsergebnisse	104
5.3.1	Die Arbeitsfähigkeit der Austauscher in den verschiedenen Lösungsmitteln	104
5.3.2	Zur Frage der Arbeitsfähigkeit nicht gequollener Austauscher und zum Problem der Ankergruppen auf der äußeren Oberfläche des Austauschers	105
5.3.3	Zur Frage, ob der Gleichgewichtszustand überhaupt erreicht wurde	106
5.3.4	Die Arbeitsfähigkeit eines Austauschers, der durch Ausfallen eines unlöslichen Salzes verklumpt ist	107
5.3.5	Hystereseerscheinungen am Austauscher	108
5.3.6	Die bei den Gleichgewichtsversuchen aufgefundenen Reihen der Selektivität	109
5.3.7	Der Einfluß der Porosität eines Austauschers auf die Selektivitätskoeffizienten	112
5.3.8	Veränderungen der Selektivität von Ionenaustauschern beim Übergang von Wasser zu einem nichtwässrigen Lösungsmittel	113

	Seite
5.3.9 Der Einfluß des nicht am Austausch beteiligten Ions auf die Selektivitätswerte	115
5.3.10 Der Ionenaustausch in Formamid	116
5.3.11 Der Ionenaustausch in Acetonitril	119
5.3.12 Das Phänomen der Selektivitätsumkehr, abhängig vom Mengenverhältnis der Gegenionen	123
5.3.13 Der Nutzen der Bestimmung von Austauscher-Selektivitätsreihen in nichtwässrigen Lösungsmitteln	126
6 <u>Zusammenfassung</u>	129
7 <u>Literaturverzeichnis</u>	130
8 <u>Anhang (Balkendiagramme)</u>	136
8.1 Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Kationen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel	137
8.2 Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Anionen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel	138
8.3 Vergleich der Lösungsmittelvolumina V_q in gequollenen nichtporösen und hochporösen Kationen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel	140
8.4 Vergleich der Lösungsmittelvolumina V_q in gequollenen nichtporösen und hochporösen Anionen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel	140

Einleitung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, orientierende Versuche zu unternehmen, die zur Beantwortung zweier, untereinander verbundener Fragenkomplexe dienlich sein können.

Der erste Fragenkomplex betrifft das Verhalten von Ionenaustauschern in reinen, ionisierenden, nichtwässrigen Lösungsmitteln oder in nichtwässrigen Salzlösungen. Hierzu sollte durch Quellungsversuche die Arbeitsmöglichkeit in den jeweiligen Medien festgestellt werden. Umsetzungsversuche am Austauscher sollten unternommen werden, um zu prüfen, ob der Austauscher überhaupt reagiert und um bei vorhandener Umsetzungsfähigkeit Selektivitätsreihen zu gewinnen.

Wir möchten hier anmerken, daß zum Zeitpunkt der Abfassung dieser Arbeit die Zahl der Veröffentlichungen zum Ionenaustausch in nichtwässrigen Medien, verglichen mit dem sehr großen Umfang der Gesamtliteratur über Austauscher, überraschend spärlich ist; zudem beschäftigen sich die vorliegenden Arbeiten fast alle mit dem Arbeiten in Lösungsmittel-Wasser-Gemischen. Obendrein sind die modernen ionisierenden Lösungsmittel der DMF-Gruppe kaum bearbeitet.

Der zweite Fragenkomplex betrifft den Zustand von nichtwässrigen Elektrolytlösungen, verglichen mit Lösungen einfacher Elektrolyte in Wasser. Wir sind der Ansicht, daß die unbefriedigenden, sich oft widersprechenden Ergebnisse, welche durch Untersuchung wässriger Salzlösungen gewonnen wurden, deshalb in keinem Verhältnis zur aufgewandten Mühe stehen, weil die Erscheinungen in wässrigen Salzlösungen die kompliziertesten in allen Lösungen überhaupt sind.

Wir erhofften uns durch Untersuchungen von Lösungsmitteln, in denen die Verhältnisse übersichtlicher sind und durch Vergleich dieser Lösungsmittel untereinander klarere Ergebnisse. Für Salzlösungen liegt hierzu auch Literatur vor. Durch Verwendung von Ionenaustauschern anstelle von Salzen erhofften wir uns noch bessere Übersichtlichkeit, da eine Ionenart jeweils an die Austauscherphase fixiert ist, was die Bildung von Vergleichsreihen erleichtert, die wiederum untereinander

vergleichbar sind. Man kann vergleichen: verschiedene Salze eines Austauschers, verschiedene Austauschertypen, Kationenaustauscher mit Anionenaustauschern sowie das Verhalten ein und desselben Austauschersalzes in verschiedenen Lösungsmitteln.

2 Die im Text verwendeten Abkürzungen und Symbole

2.1 Lösungsmittel

F	Formamid
DMF	Dimethylformamid
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
AN	Acetonitril
PC	1,2 Propylencarbonat
TMSO ₂	Tetramethylensulfon, Tetrahydrothiophendioxid, Sulfolan (R)
HMPT	Hexamethylphosphortriamid

2.2 Eigenschaften der Lösungsmittel

G_{mol}	Molekulargewicht
V_{mol}	Molvolumen in cm^3
n_{mol}	Molrefraktion in cm^3 , bezogen auf die D-Linie des Natriums
f_{mol}	statische Molpolarisation in cm^3
ϵ	Dielektrizitätskonstante
α	Polarisierbarkeit in 10^{-24}cm^3
μ	permanentes Dipolmoment in Debye ($= 10^{-18} \text{E.S.E.}$)
n_D	Brechungsindex, bezogen auf die D-Linie des Natriums
ρ	Dichte in g/cm^3
η	Zähigkeit in Centipoise (cP)
n_E	Eigenmolarität des reinen Lösungsmittels
ΔH_m	Schmelzenthalpie einer reinen Substanz in kcal/mol
ΔS_m	Schmelzentropie in Clausius ($= \text{cal/mol.Grad}$)
ΔH_v	Verdampfungsenthalpie in kcal/mol am Siedepunkt bei 1 at
ΔS_v	Verdampfungsentropie in Clausius am Siedepunkt bei 1 at
E_T	E_T -Wert von Lösungsmitteln in kcal/mol E_T gibt den Energiebetrag an, der zur Anregung von 1 mol eines stark negativ solvatochromen Farbstoffs, des N-(4-Hydroxy-3,5Diphenyl-Phenol)2,4,6-Triphenyl- Pyridinium-Betains im jeweiligen Lösungsmittel nötig ist. Die Größe des Betrages ist proportional der Po- larität des Lösungsmittels (durch Stabilisierung des Grundzustands).

2.3 Ionen

n_i	Valmenge des Ions i
x_i	Molenbruch bzw. Äquivalentanteil des Ions i
$V_{\text{mol } c}$	Kristallvolumen des Ions in cm^3
$V_{\text{mol } p}(\text{H}_2\text{O})$	partiellles Volumen des Ions in Wasser in cm^3
r_c	Kristallradius in Å
$r_{\text{St}}(\text{Lm})$	Stokes-Radius des Ions in dem angegebenen Lösungsmittel in Å
$r_{\text{St}}^*(\text{Lm})$	korrigierter Stokes-Radius in Å
$n(\text{Lm})$	Solvatationszahl des Ions im angegebenen Lösungsmittel
$n'(\text{Lm})$	Gesamtsolvatationszahl; sie schließt auch die locker gebundenen Solvensmoleküle außerhalb der ersten Solvatschicht ein.
$n^*(\text{Lm})$	korrigierte Solvatationszahl
$n_{\text{Ul}}(\text{H}_2\text{O})$	Hydratationszahl nach Ulich
$n_{\text{He}}(\text{H}_2\text{O})$	" " H.G. Hertz
$n_{\text{Eu}}(\text{H}_2\text{O})$	" " Eucken
$n'_{\text{Re}}(\text{H}_2\text{O})$	" " Remy

2.4 Austausch

q	Quellung des Austauschers in mol/val
Δq	Differenz der Quellungswerte eines porösen und nicht-porösen Austauschers, wenn beide sonst gleichwertig sind in mol/val
V_q	Volumen des Quellmittels im Austauscher in ml/val
ΔV_q	Differenz der Quellvolumina zwischen sonst gleichen, porösem und nichtporösem Austauscher in ml/val
x_{iA}	Molenbruch des Ions x_i in der Austauscherphase
x_{iL}	Molenbruch des Ions x_i in der Lösungsphase
VK	Verteilungskoeffizient $\frac{x_{iA}}{x_{iL}}$
SK	Selektivitätskoeffizient, oft Trennfaktor genannt
	$\frac{x_{iA}}{x_{iL}} \cdot \frac{x_{kL}}{x_{kA}}$

Im Text sind statt x_i und x_k immer die Symbole der jeweiligen Ionen eingetragen, die also nicht nur die Art des Ions angeben, sondern auch für den Molenbruch des jeweiligen Ions stehen.

3 Materialien

3.1 Die zu den Versuchen verwendeten Austauscher

3.1.1 Allgemeines

Um die Zahl der Versuche nach oben zu begrenzen, sowie um Vergleiche mit anderen Arbeiten anstellen zu können, wurden nur handelsübliche Austauscher verwendet. Die meisten handelsüblichen Austauscher stellen heutzutage Derivate von vernetztem Polystyrol dar.

Der übliche Typ des stark sauren Kationenaustauschers ist eine mit etwa 9,5 % Divinylbenzol vernetzte Polystyrolsulfonsäure. Bei allen Polystyrolaustauschern wird zuerst durch Polymerisation von Styrol und dem zugesetzten Divinylbenzolpräparat (enthaltend etwa 55 % Divinylbenzol, 35 % Äthylvinylbenzol, Rest sonstige Derivate) die Austauschermatrix hergestellt, an der durch Folgereaktionen, z.B. durch Sulfonieren mit Chlorschwefelsäure die funktionellen Gruppen des Austauschers befestigt werden. Die Angabe der Vernetzung bezieht sich auf den tatsächlich zugesetzten Prozentsatz von Divinylbenzol. Bei nicht zu stark sulfonierten Austauschern befinden sich alle Sulfonsäuregruppen in p-Stellung zum aliphatischen Gerüst am Benzolring.

Die stark basischen Austauscher werden analog hergestellt: z.B. wird die Matrix chlormethyliert, danach das Chlor durch Amine ersetzt. Bei den meisten stark basischen Austauschern des Handels dürfte die quartäre Ammoniumgruppe über eine Methylengruppe in p-Stellung am Benzolkern sitzen. Für Arbeiten in wässrigen Lösungen ist es zweckmäßig, die Anionenaustauscher nicht so stark zu vernetzen wie die Kationenaustauscher; die übliche Vernetzung ist max. 8 %.

Das zur Herstellung handelsüblicher, stark basischer Austauscher verwendete Polystyrol ist mit 3 bis 5 % Divinylbenzol vernetzt; jedoch treten bei der Chlormethylierung weitere Vernetzungen auf, deren Anteil eigens bestimmt werden müßte. Auf die geringere chemische Stabilität der Anionenaustauscher, verglichen mit Kationenaustauschern sei hier kurz hingewiesen.

Für einige Versuche verwendeten wir einen schwach sauren Austauscher anderen Typs, nämlich Lewatit CNP. Dieser ist eine mit 5 % Divinylbenzol vernetzte Polymethacrylsäure, gewonnen durch Verseifung von Polymethacrylat, enthält also als funktionelle Gruppe den Carboxylrest und zeichnet sich durch besonders hohen Beladungswert aus. Zu den Quellungsversuchen wurden die Austauscher in zwei verschiedenen Formen verwandt: nichtporös und hochporös. Diese Austauscher sind gleich bis auf unterschiedliche Behandlung des Monomerenansatzes zur Herstellung der Matrix bei der Polymerisation. Während zur Herstellung der nichtporösen Matrix die reinen Monomeren polymerisiert werden, verwendet man zur Herstellung der hochporösen Matrix eine Lösung der Monomeren in einem inerten Lösungsmittel, z.B. Heptan. Während des Polymerisationsvorganges nimmt die Löslichkeit des inerten Lösungsmittels ab, bis es in feinstverteilter Form ausgeschieden wird. Das Ergebnis ist die Matrix eines hochporösen oder makroreticulären Austauschers, die wie oben weiterbehandelt wird. Die Art der erzielten Porosität ist abhängig vom verwendeten Verdünnungsmittel. Die merkwürdigen Eigenschaften der hochporösen Austauscher werden wir an anderer Stelle besprechen. Es sei lediglich vorweggenommen, daß die Makroporen in getrocknetem Austauscher nicht vorhanden sind, sondern erst bei ausreichender Quellung sich zeigen. Während die Mikroporen eines gequollenen Normalaustauschers etwa den Durchmesser solvatisierter Ionen haben (Die Porosität muß notwendigerweise vorhanden sein, weil der Austauscher sonst nicht reaktionsfähig ist. Die Grenze der noch sinnvollen Vernetzung zeigt zugleich den Porendurchmesser an.), sind die im hochporösen Austauscher vorhandenen Makroporen viel größer, im Durchschnitt etwa 200 Å (50 bis 250 Å für Handelsaustauscher je nach Quellung). Die Makroporen stehen in enger Beziehung zu den Mikroporen, müssen ihnen auch eng benachbart sein, so daß Nahkräfte von den in den Mikroporen fixierten Gegenionen in die Makroporen hineinreichen. Wie wir zu dieser Ansicht gekommen sind, werden wir bei der Besprechung der Quellungsversuche erklären.

In der Technik werden die hochporösen Austauscher zur Entsalzung von Wässern verwendet, welche Huminsäuren enthalten. Sie

halten diese reversibel fest.

Für die Gleichgewichtsversuche wurden hauptsächlich hochporöse Austauscher verwendet.

2.1.2 Die Reinigung der verwendeten Austauscher

Die gequollenen Austauscher wurden zunächst durch Wirbeln von Splittern und extrem kleinen Körnern getrennt, sodann im Säulenbetrieb durch mehrmaligen Umtausch eingefahren. Hierauf wurden die Austauscher gereinigt. Die Austauscher, besonders die nochporösen, enthalten von der Herstellung her noch eine lipophile Verunreinigung, welche durch Wasser und Benzol nicht zu entfernen ist, wohl aber durch Alkohole und aprotische Lösungsmittel, in denen der Austauscher quillt. Das Quellmittel färbt sich hierbei gelblich. Zur gründlichen Reinigung braucht man einen großen Überschuß des Reinigungsmittels. Es wurde deshalb Methanol gewählt, das auch in analytisch reiner Form sehr preiswert ist und sich leicht wieder entfernen läßt.

Die Reinigungsoperation wurde an den Kationenaustauschern in der H-Form, an den Anionenaustauschern in der OH-Form vorgenommen.

Will man den Austauscher in der Säule reinigen, so läßt man sehr langsam Methanol, und zwar das Dreißigfache vom äußeren Volumen des Austauschers durch die Säule fließen. Das Methanol wird dann durch Wasser verdrängt und der Austauscher in die gewünschte Salzform umgeladen, diese gewaschen und getrocknet.

Durch die Reinigung wird der Austauscher aufgehellert. Die trockenen Salze der hochporösen gereinigten Austauscher sind durchscheinende Körner, nur wenig trüber als die nichtporösen Austauscher. Beim Eindampfen der Methanolextrakte fand sich ein schwarzer, gummiartig riechender Rückstand, dessen Gewicht nur einen kleinen Bruchteil des behandelten Austauschers betrug. Der Rückstand enthält weder Schwefel noch Stickstoff.

Die Beladungswerte der gereinigten und ungereinigten Austauscher liegen nahe beisammen, wobei durch die Reinigung der Beladungswert ansteigt. Die gegenüber Prospektangaben höhe-

ren Beladungswerte der Anionenaustauscher könnten teilweise durch die Reinigung zustande gekommen sein.

Die Herstellung von trockenem S 100 H⁺ und SP 100 H⁺

Durch die Behandlung dieser Austauscher mit viel Methanol und Entfernung desselben mittels geeigneter Trocknungsmittel gelingt es, Austauscherpräparate herzustellen, die nahezu der Form RSO_3H entsprechen. Man verfährt zunächst wie bei der Reinigung der Austauscher mittels Methanol, d.h., man wäscht die Sulfonsäure sehr langsam mit dem Dreißigfachen ihres Außenvolumens an analysenreinem Methanol (das von uns verwendete Methanol enthielt 0,02 % Wasser). Hierauf wäscht man mit dem zwanzigfachen Volumen Methanol, das man nach einem der üblichen Verfahren weiter getrocknet hat. Das hierbei verwendete Methanol darf max. nur 0,01 % Wasser enthalten, braucht aber nicht absolut trocken zu sein.

Während der Behandlung des Austauschers mit Methanol ist dafür Sorge zu tragen, daß das Methanol keine Luftfeuchtigkeit aufnehmen kann.

Der alkoholfeuchte Austauscher wird mit der Vakuumpumpe behandelt bis er freifließend ist (falls mit der Wasserstrahlpumpe gearbeitet wird, muß ein Trockenrohr dazwischengeschaltet werden). Danach läßt man den Austauscher im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen bis sich in dieser keine Schlieren mehr bilden. Die endgültige Trocknung erfolgt im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid. Hierbei muß man alle paar Tage das P_2O_5 umrühren bzw. wechseln bis es auf der Oberfläche pudrig bleibt. Frühestens 14 Tage nach Beginn der Behandlung mit P_2O_5 ist der endgültige Trocknungszustand erreicht. Beim jeweiligen Öffnen des Exsikkators darf man ihn natürlich nur mit trockener Luft füllen.

Statt des theoretischen Beladungswertes von 5,085 fanden wir bei derart hergestellten S 100 H⁺ und SP 100 H⁺ bei beiden Austauschern einen Beladungswert von 5,04. Berechnet man willkürlich die sich aus der Differenz der Beladungswerte ergebende Gewichtsmenge als Restwassergehalt, so ergibt dies ein Restwasser von 0,1 mol pro 1 val Austauscher.

Wir sind der Ansicht, daß bei dieser schonenden Trocknungsweise im Gegensatz zur thermischen Trocknung von Polystyrol-

sulfonsäuren keine Sulfongruppen entstehen. Bei bei 100 °C im Vakuumexsikkator getrocknetem S 100 H⁺ fanden wir auch einen löslichen Säureanteil, was bei dem Austauscher, der nach obigem Verfahren getrocknet wurde, nicht der Fall war. Der trockne Austauscher ist selbst ein wirksames Trocknungsmittel.

Die Herstellung von trockenem, stark basischem Austauscher nach obigem Verfahren ist nicht möglich.

Analog zur Unmöglichkeit, quartäre Hydroxide R₄N⁺OH⁻ rein herzustellen, zersetzt sich auch der Austauscher, sobald unsolvatisierte Hydroxylionen auftreten. Trocknen eines alkoholfuchten Anionenaustauschers in der Hydroxylform wäre wegen der starken Solvation des OH⁻ sowieso wenig zweckmäßig. Verdrängt man in einer Austauschersäule, die man mit stark basischem Austauscher in der OH⁻-Form gefüllt hat, das Quellwasser (auch Alkohol, Formamid, DMSO) durch Acetonitril, so färbt sich der Austauscher unter Entstehen von reichlich Aminen schwarz. Der Beladungswert dieses schwarzen Präparates beträgt nur noch 3 % des ursprünglichen.

Acetonitril solvatisiert Hydroxylionen überhaupt nicht und das quartäre Ankerion nur in geringem Maße. Die Zerstörung des Austauschers geht in ähnlicher Form vor sich, wenn man stark basische Austauscher in der Cyanidform trocknet. Auch hier verfärbt sich der Austauscher unter Entstehen von reichlich Aminen schwarz, wobei der Cyanidgehalt rasch sinkt. Allerdings geht die Zersetzung des Cyanidaustauschers viel langsamer vor sich als die Zersetzung des Hydroxyl-austauschers in Acetonitril. Die nackten Ionen OH⁻ und CN⁻ greifen also als extrem starke Basen den Austauscher an. Ob der Austauscher von einer weiteren extrem starken Base, dem Fluoridion, angegriffen wird, oder anders ausgedrückt, ob es möglich ist, trockenen Anionenaustauscher in der F⁻-Form herzustellen, ist unbekannt.

Trockene Rhodanide von Anionenaustauschern sind unbegrenzt beständig.

3.1.3 Die Bestimmung des Beladungswertes der Austauscher

Verschiedene in der Literatur angegebene Verfahren, wie direk-

te Titration von Kationenaustauschern in der H^+ -Form oder die Spaltung eines Neutralsalzes durch die H^+ - oder OH^- -Form von Austauschern, erwiesen sich als unbrauchbar.

Als brauchbar zur Bestimmung genügend genauer Beladungswerte erwiesen sich folgende Verfahren:

Für Kationenaustauscher

- 1.) Trockener Austauscher in Form eines Alkalisalzes wird eingewogen, gequollen, in die H^+ -Form umgeladen, gewaschen, der Wasserstoff eluiert und titriert.
- 2.) Durch den Gewichtsunterschied zweier verschiedener Salze einer eingewogenen, bestimmten Austauschermenge läßt sich der Beladungswert bestimmen. Man kombiniert dieses Verfahren zweckmäßigerweise mit dem unter 1.) beschriebenen, indem man den Austauscher in der Li^+ -Form einwiegt, in die H^+ -Form umlädt, wäscht und danach den Wasserstoff mittels eines K^+ -Salzes eluiert. Das K^+ -Salz wird dann gewaschen, getrocknet und gewogen. Bei diesem Verfahren müssen der durch Titration gefundene Wert und der aus der Gleichgewichtsdifferenz von Li^+ - und K^+ -Salz sich ergebende Beladungswert übereinstimmen.
- 3.) Man geht von einer Portion Kationenaustauscher in der H^+ -form aus, eluiert mit Alkalisalz, bestimmt den Wasserstoff, wäscht und trocknet die Alkaliform des Austauschers, wägt und bestimmt so die Menge des Austauschers in H^+ -Form indirekt.
Einfacher ist es, eine Portion des H^+ -Austauschers längere Zeit mit einem Überschuß eingestellter KOH stehen zu lassen und nach Rücktitration wie vorher weiter zu verfahren.

für Anionenaustauscher

Zur Bestimmung des Beladungswertes von Anionenaustauschern wägt man die Cl^- -Form ein, eluiert das Cl^- und bestimmt es im Eluat in der üblichen Weise. Hat man mit ClO_4^- eluiert, so kann man nach dem Waschen und Trocknen aus dem Gewichtsunterschied wie bei den Kationenaustauschern unter 2.) den Beladungswert aus einer Probe zweifach gewinnen.

Der Beladungswert muß für jede Charge Austauscher neu bestimmt werden.

3.1.4 Die verwendeten Austauscher im einzelnen

Für die Untersuchungen wurden handelsübliche Austauscher der Fa. Bayer, die als Lewatite bezeichnet werden, verwendet und zwar an Kationenaustauschern die Typen S 100, SP 100, CNP, an Anionenaustauschern die Typen M 500 und MP 500. Diese Typen haben folgende Eigenschaften:

S 100: Mit etwa 9,5 % Divinylbenzol vernetzte Polystyrol-sulfonsäure, stark sauer, durchsichtig hellbraune Kugeln.

Beladungswerte: H^+ 5,04 mval/g⁴
 Li^+ 4,94 mval/g
 Na^+ 4,575 mval/g
 K^+ 4,26 mval/g
 Ag^+ 3,294 mval/g

⁴ Der theoretische Beladungswert für völlig trockenen S 100 H^+ ist 5,085 mval/g, doch gelang es uns nicht, den Austauscher völlig zu trocknen.

SP 100: Der Austauscher hat gleiche Eigenschaften wie S 100, ist jedoch durch Spezialverfahren hochporös gemacht. Die Beladungswerte sind gleich. Im getrockneten Zustand sind die Kugeln des gereinigten Austauschers hellbraun und fast durchsichtig, im gequollenen beige und milchig-opak durch Rayleigh-Effekt.

CNP: Mit etwa 5 % Divinylbenzol vernetzte Polymethacrylat-säure, hochporös, schwach sauer ($-COOH$), trübe weiße Kugeln.

Beladungswerte: H^+ 10,5 mval/g
 K^+ 7,5 mval/g

M 500: Mit etwa 8 % Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, funktionelle Gruppe ist quartäres Ammoniumsalz, stark basisch ($R - CH_2 - N(CH_3)_3 + X^-$), durchsichtige gelbbraune Kugeln.

Beladungswerte: Cl^- 4,24 mval/g
 Br^- 3,47 mval/g

J^-	3,055 mval/g
SCN^-	3,87 mval/g
ClO_4^-	3,335 mval/g
OH^-	4,60 mval/g
NO_3^-	3,81 mval/g

MP 500: Der Austauscher hat gleiche Eigenschaften wie M 500, ist jedoch durch Spezialverfahren hochporös gemacht. Im Gegensatz zu dem stark sauren Austauscherpaar unterschieden sich die Beladungswerte der uns zur Verfügung stehenden Chargen von M 500 und MP 500 etwas; dies kann durch die geringere chemische Beständigkeit der Anionenaustauscher bedingt sein. Im fast trockenem Zustand sind die Austauscherkugeln durchsichtig hellbraun, im gequollenen milchig opak.

Beladungswerte: Cl^-	4,19 mval/g
Br^-	3,53 mval/g
J^-	3,03 mval/g
SCN^-	3,83 mval/g
ClO_4^-	3,304 mval/g
OH^-	4,54 mval/g
NO_3^-	3,77 mval/g
BPh_4^-	1,193 mval/g

4. Die bei den Versuchen verwendeten Ionen

3.2.1 Allgemeines

Die zu den Versuchen verwendeten Ionen sind alle einwertig, relativ klein und mit Ausnahme des SCN^- kugelförmig. (ClO_4^- und OH^- sind in erster Näherung kugelförmig.)

Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind in 3.2.2 erklärt. Alle Werte in der Tabelle sind Meß- bzw. Rechengrößen, die nur formell verwendet werden können und sich durch Fortschritte in den Meßmethoden jederzeit ändern können.

Als Werte für die Kristallradien wurden diejenigen von L. Pauling eingesetzt; insbesondere wurde auch der Wert für den Kristallradius des Perchlorations verwendet, den Pauling aufgrund theoretischer Überlegungen mit 2,92 Å angegeben hat. Dieser ist auch von Nightingale für seine Korrektur des r_{st} benützt worden.

3.2.2 Erläuterungen zur Tabelle der Eigenschaften der verwendeten Ionen

$V_{\text{mol c}}$	Kristallvolumen
$V_{\text{mol p}}(\text{H}_2\text{O})$	partiell Molvolumen in Wasser nach /2, S.47/
F_{mol}	Molrefraktion
α	Polarisierbarkeit
r_c	Kristallradius
$r_{\text{St}}(\text{Lm})$	Stokes-Radius des Ions in dem in der Klammer angegebenen Lösungsmittel
$r_{\text{St}}^*(\text{Lm})$	der nach Nightingale /61/ korrigierte Stokes-Radius. Dieser Wert gibt etwa den wahren Radius des solvatisierten Ions wieder.
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	Hydratationszahl der Ionen nach Ulich
$n_{\text{He}}(\text{H}_2\text{O})$	" " " " H.G. Hertz /52/
$n_{\text{Eu}}(\text{H}_2\text{O})$	" " " " Eucken
$n'_{\text{Re}}(\text{CH}_3\text{OH})$	Solvatationszahlen nach Remy. Der hochgestellte Index' bedeutet, daß es sich im Gegensatz zu den anderen Solvatationszahlen nicht um die Primärsolvatation, sondern um die Gesamtsolvatation handelt.
$n'_{\text{E}}(\text{H}_2\text{O})$	Gesamthydratationszahl nach Eucken
$n^*(\text{Lm})$	korrigierte Solvatationszahl, die aus dem korrigierten Stokes-Radius berechnet wurde

Eigenschaften		Kationen					Anionen					
Symbol	Einheit	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SCN ⁻	ClO ₄ ⁻	OH ⁻
V _{mol c}	cm ³	0	0 - 2	6,5	16	8	20	25	34	35,5	40,5	11
V _{mol p} (H ₂ O)	cm ³	+0,2	-1,0	-1,6	+8,45	-1,7	+18,0	+25,04	+36,6	+40,4	+44,5	-5,23
R _{mol p} (O)	cm ³	3,1 ¹⁾	0,074	0,457	2,12	4,33	9,30	12,12	18,07	17,80	13,25	5,00
α · 10 ⁻²⁴	cm ³	0,56 ¹⁾	0,029	0,181	0,84	1,72	3,69	4,80	7,17	7,06	5,25	1,98
r _c	Å	-0,10 ²⁾	0,60	0,95	1,33	1,26	1,81	1,96	2,16	-	2,92	1,45
r _{St} (H ₂ O)	Å	0,253	2,36	1,80	1,21	1,455	1,20	1,16	1,16	1,38	1,395	0,443
r _{St} [*] (H ₂ O)	Å	2,82	3,82	3,58	3,31	3,41	3,32	3,30	3,31	-	3,38	3,00
r _{St} (F)	Å	-	2,92	2,46	1,96	-	1,45	1,44	1,50	-	1,45	-
r _{St} [*] (F)	Å	-	4,36	3,99	3,58	-	3,14	3,14	3,21	-	3,14	-
r _{St} (CH ₃ OH)	Å	-	3,77	3,32	2,86	2,75	2,86	2,65	2,39	-	2,11	-
r _{St} [*] (CH ₃ OH)	Å	-	4,74	4,46	4,16	4,25	4,16	4,08	3,88	-	3,70	-
r _{St} (AN)	Å	-	2,98	3,10	2,86	2,36	2,54	2,35	2,38	-	2,31	-
r _{St} [*] (AN)	Å	-	4,13	4,24	4,04	3,59	3,76	3,60	3,56	-	3,55	-
r _{St} (DMSO)	Å	-	3,8	3,1	2,9	-	1,6	1,7	1,7	-	1,7	-
r _{St} (DMF)	Å	-	4,12	3,45	3,34	2,90	1,87	1,92	1,97	-	1,97	-
r _{St} [*] (DMF)	Å	-	5,10	4,46	4,36	3,95	3,00	3,08	3,09	-	3,08	-
r _{St} (TMSO ₂)	Å	-	1,92	2,30	2,05	-	0,89	0,93	1,15	-	1,24	-
r _{St} [*] (TMSO ₂)	Å	-	3,74	4,23	3,92	-	1,98	2,06	2,47	-	2,64	-
n _{Ul} (H ₂ O)	-	5	5	4	3	-	3	2	1	-	-	-
n _{He} (H ₂ O)	-	-	4	4	5	-	7	8	8,5	-	10	-
n _{Re} (H ₂ O)	-	(1)	13,0	8,6	4,4	-	3	2	3,5	-	-	-
n _{Eu} (H ₂ O)	-	-	6,0	5,6	6,4	-	6,2	5,9	5,8	-	-	-
n _{Eu} ¹⁾ (H ₂ O)	-	-	10,5	9,7	11,0	-	10,5	9,8	7,5	-	-	-
n [*] (H ₂ O)	-	4,8	11,8	8,8	7,2	8,0	6,5	6,0	5,6	-	2,9	5,0
n [*] (F) ³⁾	-	-	6,7	5,1	3,5	-	2,1	1,9	1,9	-	0,5	-
n _{Re} ¹⁾ (CH ₃ OH)	-	-	7,5	5,5	4	-	4	2,5	1	-	-	-
n [*] (CH ₃ OH)	-	-	11,3	9,4	7,4	8,0	7,0	6,4	5,1	-	2,7	-
n [*] (AN)	-	-	5,5	5,9	5,5	3,5	3,8	3,1	2,7	-	1,5	-
n [*] (DMF)	-	-	5,8	3,8	3,5	2,6	0,9	0,9	0,8	-	0,2	-
n [*] (TMSO ₂)	-	-	1,7	2,4	1,8	-	0	0	0,2	-	0	-
n [*] (DMSO)	-	Da keine Werte für r [*] vorlagen, konnte n [*] nicht bestimmt werden. Nach Leitfähigkeitmessungen liegen die Werte für n [*] (DMSO) im Bereich der Werte n [*] (DMF)										

¹⁾ Werte von H₃O⁺

²⁾ r_c von H₂O: 1,40 Å

³⁾ (F) = Formamid

3.2.3 Eigenschaften der untersuchten Ionen

3.2.4 Das Molvolumen der Ionen

Es sind in erster Linie zwei Reihen von Werten zu diskutieren:

- 1.) Die Volumina, die man aus r_c nach $\frac{4}{3}\pi N_L \cdot r_c^3$ erhält (übliches Verfahren beim Einsetzen von Ionenvolumina in Lösungen).
- 2.) Die durch Aufspaltung der Molvolumina von Kristallen erhaltenen Werte. Diese sind erheblich größer als die vorigen Werte.

Die Kristallradien r_c stellen bekanntlich keine realen Werte, sondern reine Meßgrößen dar. Ihre Verwendung bei der Darstellung der Verhältnisse in extrem verdünnten Lösungen ist vermutlich deshalb gebräuchlich, weil dadurch der in die Rechnung eingehende Wert der Elektrostriktion kompensiert wird. Betrachtet man den gequollenen Austauscher aber als konzentrierte Lösung, so ist in diesem Konzentrationsbereich in Wasser keine Elektrostriktion der Lösung mehr festzustellen. Das Einsetzen der makroskopischen Ionenvolumina aus Kristallen erscheint uns deshalb realistischer.

Nachstehende Tabelle soll zeigen, wie sehr die Werte für die Ionenvolumina nach der Art der Berechnung bzw. nach Messung in verschiedenen Phasen schwanken. Über die Ionenvolumina von Gegenionen im Austauscher ist nichts bekannt; ihre Bestimmung durch Dichtemessungen wäre von Interesse.

Die Werte der Tabelle beziehen sich auf verdünnte Lösungen. In dem Konzentrationsbereich, der in einer Austauscherphase vorliegt, ist jedoch mit etwas veränderten Verhältnissen zu rechnen. Vermutlich werden aber die meisten Anionen in allen Lösungsmitteln Partialvolumina aufweisen, die in der Nähe von $V_{mol\ c}$ liegen, die Kationen in protonischen wie aprotonischen Lösungsmitteln Partialvolumina haben, welche erheblich kleiner sind als $V_{mol\ c}$.

Ist der Größenunterschied zwischen zwei Gegenionen groß und ist die Solvation dieser Ionen im Austauscher gering, so muß sich der Größenunterschied im Austauschergleichgewicht bemerkbar machen. (Voraussetzung ist eine in etwa gleiche Ionenpaarbildung im Austauscher. Diese Voraussetzung ist unserer Ansicht nach in höhervernetzten Austauschern auch bei

starker Quellung grundsätzlich erfüllt.)

Tabelle der Molvolumina in cm^3 nach verschiedenen Bestimmungsverfahren

Ion	$\frac{4}{3}\pi N_L r_c^3$	$\frac{4}{3}\pi N_L a^3$	R_{mol} $v = 0$ wässr. Lsg.	$V_{\text{mol c}}$	$\frac{R_{\text{mol}}}{V_{\text{mol c}}}$	$V_{\text{mol p}}(\text{H}_2\text{O})$
H^+	0	0	0	0	0	+ 0,2
Li^+	0,545	0,076	0,074	0 - 2	0,07	- 1,0
Na^+	2,16	0,454	0,457	6,5	0,07	- 1,6
K^+	5,94	2,055	2,12	16,0	0,13	+ 3,45
Ag^+	5,04	4,34	4,33	8,2	0,53	- 1,7
Cl^-	14,95	9,23	9,30	20	0,47	+ 13,0
Br^-	12,71	12,33	12,12	25	0,48	+ 25,04
J^-	25,44	17,10	18,07	34	0,53	+ 36,6
SCN^-	-	17,80	17,80	35,5	0,50	+ 40,4
ClO_4^-	34,9	10,48	13,25	40,5	0,37	+ 44,5
OH^-	5,55	5,00	4,42	20,4	0,22	- 5,23

Für r_c und R_{mol} sind die Pauling'schen Werte eingesetzt.
 $R_{\text{mol}}(\text{OH}^-)$ nach Heydweiller;/2/.

3.2.5 Die Stokes-Radien der Ionen. Das Verfahren zur Korrektur nach Nightingale

Nach Stokes und Einstein gilt für den Radius eines kugelförmigen Ions, das sich nach Anlegen eines Feldes durch ein homogenes Medium bewegt

$$r_{\text{St}} = \frac{0,820 \cdot z}{\lambda_1^0 \cdot \eta}$$

λ_1^0 ist hierin die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung. Besonders bei Kationen in Wasser findet man oft viel zu kleine Werte von r_{St} . Robinson und Stokes, /8, S. 118/, haben nun ein Verfahren vorgeschlagen, um aus dem Verhältnis

von r_c und r_{St} der Tetraalkylammoniumionen, welche in Wasser unsolvatisiert sind, einen Korrekturfaktor für r_{St} von größeren Ionen zu berechnen. Der Stokes-Radius r_{St} der Alkylammoniumionen muß in Wasser nämlich gleich dem Kristallradius r_c sein, fällt aber ebenfalls zu klein aus. Das Verfahren besteht darin, die Werte von r_{St} abhängig vom Wert von r_c mit einem Korrekturfaktor zu multiplizieren, dessen numerischer Wert zwischen 2 und 1 liegt.

In der Veröffentlichung von Nightingale /61/ wird eine Erweiterung des Verfahrens auf kleine Ionen vorgestellt. Eine Beschreibung des Verfahrens würde hier zu weit führen. Nightingale konnte die berechneten Werte von r_{St}^* auch in eine befriedigende Beziehung zur Viskosität und Entropie der Lösungen setzen. Nach dem Verfahren von Nightingale berechnete Werte von r_{St}^* in nichtwässrigen Lösungsmitteln finden sich in der Veröffentlichung von M. Della Monica und L. Senatore; /44/.

Es sei noch bemerkt, daß das Korrekturverfahren von einer Transportgröße, nämlich λ^0 ausgeht, also auch der korrigierte Wert nicht genau den Zustand vor der Beeinflussung von außen durch Anlegen einer Spannung wiedergibt.

4.2.5. Berechnung des korrigierten Molvolumen der Lösungsmittel

Da die Stokes-Radien eindeutig solvatisierter Ionen teilweise gleich dem Kristallradius dieser Ionen sind oder sogar kleiner, lassen sich aus den Stokes-Radien keine Aussagen über die Solvation der Ionen ableiten. E.R. Nightingale, /61/, hat ein Verfahren geschaffen, um korrigierte Stokes-Radien zu berechnen, die man als die wahren Radien solvatisierter Ionen ansehen kann (s. 3.2.5). Das Volumen der Solvatschale um ein (kugelförmiges) Ion ist dann

$$V = \frac{4}{3} \pi (r_{St}^* - r_c^3)$$

Hieraus ergibt sich das Volumen von einem Mol Solvatschalen eines Ionentyps zu

$$V_{mol}(\text{Solvat}) = \frac{4\pi N_A}{3} (r_{St}^*{}^3 - r_c^3)$$

Stellt man sich nun vor, die in der Solvatschale befindlichen Lösungsmittel seien durch Elektrostriktion auf eine dichteste Kugelpackung zusammengedrängt, so kann man das Volumen der Solvatschalen um ein Mol Ionen durch das korrigierte Molvolumen des jeweiligen Lösungsmittels teilen und erhält so direkt die Solvatationszahlen der Ionen im jeweiligen Lösungsmittel, also

$$n^* = \frac{4\pi N_L}{3V_{mol}^*} (r_{St}^{*3} - r_c^3) \quad .$$

Außer durch Fehler aus den Korrekturverfahren ist die Berechnung noch mit folgenden weiteren Fehlern behaftet:

- 1.) Makroskopische und molekulare Zahlenwerte werden vermengt.
Dies ist jedoch notwendig, weil man keine kompletten Sätze der Werte in beiden Zahlenbereichen zur Verfügung hat.
- 2.) Die Elektrostriktion der Lösung durch Kationen ist größer als durch Anionen. Dies dürfte für alle Lösungsmittel gelten. Die Solvatationszahlen der Anionen sind also etwas zu groß.

Eine Berechnung unter Einsetzen von V_{mol} führt naturgemäß zu viel zu kleinen Solvatzahlen. Ein stark in die Rechnung eingehender Faktor ist der Ionenradius des Wassers, der über g^* in V_{mol} eingeht. Der häufig in der Literatur angegebene Wert von $r(H_2O) = 1,30 \text{ \AA}$ führt bei unserem Rechenverfahren zu viel zu hohen Solvatzahlen. Der aus den kritischen Daten bestimmte Wert von $r(H_2O) = 1,47 \text{ \AA}$ erschien uns deshalb und aus verschiedenen anderen Gründen als der brauchbarste.

Da die Werte von r_{St}^* und r_c in der dritten Potenz auftreten und r_c klein ist, liegt der Wert von r_{St}^{*3} meist nahe bei dem Wert von $(r_{St}^{*3} - r_c^3)$. Dadurch verfälschen schlechte r_c -Werte die Rechnung nur wenig. Für die tetraedrischen Ionen ClO_4^- und SO_4^{2-} wurden die von Pauling berechneten Werte von $2,92 \text{ \AA}$ und $2,90 \text{ \AA}$ anstelle der kleineren, sonst angegebenen r_c -Werte verwendet. Insgesamt liefert das Verfahren für alle Lösungsmittel Werte, die nicht weniger glaubwürdig sind als die sonstiger neuerer Verfahren. Beispielsweise ergab die Berechnung von

$$n^*(\text{H}_2\text{O}) \text{ des } \text{Al}^{+++} \quad n^* = 19,9$$

und von

$$n^*(\text{H}_2\text{O}) \text{ des } \text{SO}_4 = \quad n^* = 6,4$$

Abschließend sei noch bemerkt, daß als Solvat nur Solvensmoleküle anzusehen sind, die nach Zerstörung der Eigenstruktur des Lösungsmittels mehr oder weniger fest an die Ionen gebunden sind. Ionen, die sich in Hohlräumen der Lösungsmittelstruktur aufhalten, ohne diese stärker zu beeinflussen, haben also eine Solvatationszahl Null.

3.3 Die Lösungsmittel

Allgemeines; die Bedeutung der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel

Als ionisierende Lösungsmittel für Salze aus kleinen Ionen kommen nur Flüssigkeiten in Frage, welche eine höhere Dielektrizitätskonstante aufweisen. Es ist jedoch keineswegs so, daß jede Flüssigkeit mit hoher Dielektrizitätskonstante sich als Lösungsmittel für Salze eignet. So sind beispielsweise in Dimethylsulfat ($\epsilon = 55$) alle anorganischen Salze unlöslich.

In Bezug auf das ionogene Lösungsvermögen kann man die hierfür geeigneten Flüssigkeiten nach der Dielektrizitätskonstante in folgende Gruppen einteilen:

Dielektrizitätskonstante	ionogenes Lösungsvermögen	Beispiele
1 bis 10	sehr klein	CH_2Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$
10 bis 20	klein	Pyridin, Aceton, Äthanol Essigsäureanhydrid
20 bis 30	mittel	AN, DMF, DMac, DMSO, PC, TMSO_2 , HCOOH , CH_3OH , CH_3NO_2 HMPT
30 bis 100	groß	H_2O , Formamid, H_2SO_4
ab 120	sehr groß	N-Methylformamid, N-Methylacetamid

Innerhalb dieser Gruppen ist das Lösungsvermögen für Elektrolyte, insbesondere das Lösungsvermögen unter Bildung freier Ionen, erst sekundär von der Größe der DK und der Größe des Dipolmomentes abhängig; primär abhängig ist es von der Größe und Art der Solvation und ähnlichem. Für Arbeiten mit typi-

schen anorganischen Salzen, etwa den Alkalihalogeniden, eignen sich nur Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante von mindestens 25. Im DK-Bereich um 25 treten außer schlechter Löslichkeit vieler einfacher Salze noch Ionenpaarbildung und Bildung von Tripelionen in starkem Maß auf.

3.3.2 Die in der Tabelle 3.3.1 angegebenen Eigenschaften der reinen Lösungsmittel

G_{mol}	Molekulargewicht
Fp	Festpunkt
Kp	Kochpunkt unter 1 at Druck
ΔH_{m}	Schmelzenthalpie
ΔS_{m}	Schmelzentropie
ΔH_{b}	Verdampfungsenthalpie
ΔS_{b}	Verdampfungsentropie
ρ	Dichte
V_{mol}	Molvolumen
V_{mol}^*	korrigiertes Molvolumen (s. 3.3.9)
m_{E}	Eigenmolarität
η	Zähigkeit
ϵ	Dielektrizitätskonstante
Γ_{mol}	Molpolarisation
n_{D}	Brechungsindex für die D-Linie des Natriums
R_{mol}	Molrefraktion
α	Polarisierbarkeit
μ	permanentes Dipolmoment
g	g -Wert - Raumerfüllung nach Clausius und Mosotti (s. 3.3.7)
g^*	korrigierter g -Wert (s. 3.3.8)
E_{T}	E_{T} -Wert nach Dimroth und Mitarbeitern (s. 3.3.11)

Eigenschaften		Lösungsmittel											
Symbol	Einheit	H ₂ O	F	CH ₃ OH	AN	CH ₃ NO ₂	CH ₂ Cl ₂	DMSO	Azeton	DMF	Pc	DMAC	TM SO ₂
t	°C	24	25	25	25	25	20	25	25	25	25	25	30
G _{mol}	g	18,02	45,04	32,04	41,05	61,04	84,94	78,13	58,08	73,10	102,09	87,12	120,17
F _p	°C	0	257	-97,9	-44,9	-28,5	-96,7	18,55	-96,5	-61	-45	-20	27,8
K _p	°C	100	218	65,0	81,6	101,1	41,6	193	56,3	155	243	165,5	285
ΔH _m	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	1,436	1,941	0,757	2,13	2,32	1,00	1,56	1,366	-	-	-	-
ΔS _m	Cl	5,25	7,04	4,32	9,33	9,48	5,67	11,4	7,74	-	-	-	-
ΔH _b	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	971	17,38	8,43	7,79	8,26	6,65	13,67	7,587	9,97	13,7	9,74	-
ΔS _b	Cl	26,01	37,3	25,0	21,9	22,1	21,1	29,6	22,1	23,3	26,5	22,2	-
ρ	g/ml	0,997	1,129	0,787	0,777	1,125	1,336	1,036	0,785	0,944	1,198	0,937	1,262
V _{mol}	cm ³	18,08	39,86	40,71	52,83	54,3	63,28	71,62	73,99	77,44	85,90	92,95	95,25
V _{mol} *	cm ³	11,8	31,0	23,7	32,4	36,4	48,2	58,6	47,0	58,1	63,3	70,7	78,9
m _E	Mol/l	55,31	25,08	24,56	18,93	18,42	15,73	14,03	13,51	12,91	11,65	10,76	10,50
η	cP	0,880	3,302	0,545	0,344	0,62	0,435	2,473	0,304	0,796	2,530	0,919	9,70
ε	-	78,30	109,5	32,63	36,7	38,6	9,8	48,9	20,7	36,71	65,1	37,8	45,0
P _{mol}	cm ³	17,3	38,8	36,9	48,4	49,2	47,2	66,7	64,2	71,3	82,0	85,2	89,2
n _D	-	1,3330	1,4453	1,3288	1,3441	1,3935	1,4246	1,4783	1,3588	1,4274	1,4209	1,4356	1,4817
R _{mol}	cm ³	3,722	10,63	8,23	11,11	12,49	16,55	20,13	16,15	19,94	21,73	24,27	27,10
α · 10 ⁻²⁶	cm ³	14,77	4,29	3,24	4,45	4,95	6,56	7,97	6,50	7,91	8,62	9,62	10,75
μ	Debye	1,834	3,22	1,73	3,37	3,44	1,58	4,30	2,05	3,82	4,94	3,79	4,69
g	%	20,6	26,7	20,2	21,0	23,9	26,1	28,1	21,8	25,7	25,3	26,1	28,5
g*	%	44,4	57,5	43,5	45,3	51,5	56,2	60,5	47,0	55,4	54,5	56,2	61,4
E _T	$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$	63,1	56,6	55,5	46,0	46,3	41,1	45,0	42,2	43,8	46,6	43,7	44,0

Für temperaturabhängige Größen - außer ΔH und ΔS - sind die Meßtemperaturen in Zeile t angegeben.

3.3.3 Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

3.3.4 Molekülgestalt und Dipolmoment der ionisierenden Lösungsmittel

3.3.4.1 Allgemeines

Nur Substanzen, deren Moleküle ein höheres permanentes Dipolmoment aufweisen, sind ionisierende Lösungsmittel. Wie aus Tabelle 3.3.3 ersichtlich, haben die Dipolmomente der verwendeten Lösungsmittel eine Größe zwischen 1,5 und $4,7 \cdot 10^{-18}$ E.S.E.. Die Dipolmomente ausgezeichneter Lösungsmittel brauchen also keineswegs extrem groß zu sein. Das Dipolmoment ist jeweils die Vektorsumme aus den Bindungsmomenten und den Momenten einsamer Elektronenpaare im Molekül. Da die Ionen-Dipolkräfte nach

$$K = \frac{e \cdot \mu}{r^3}$$

mit der dritten Potenz der Entfernung abnehmen, ist es für die Solvation der Ionen von großer Wichtigkeit, ob die Pole des Dipols den Ionen so nahe wie möglich kommen können oder durch Teile des Moleküls abgeschirmt sind. Dies gilt besonders für die Anlagerung des negativen Pols von Dipolen an Kationen.

3.3.4.2 Die Molekülgestalt der Lösungsmittel

1.) Wasser

Die Bindungen sind fast gleichmäßig gemischt. In den Ecken eines leicht verzerrten Tetraeders stehen die H-Atome und die zwei einsamen Elektronenpaare. Der Minuspol liegt frei, der Pluspol ist etwas abgeschirmt. Quadrupol.

2.) Methanol

Ähnliche Molekülgestalt wie Wasser. Der Minuspol liegt ebenfalls frei, der Pluspol ist etwas stärker abgeschirmt. Quadrupol.

3.) Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid

Die Moleküle sind eben. Infolge der Mesomerie beträgt der Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung etwa 40 %. Die freie Rotation um die C-N-Bindung ist deshalb erheblich erschwert. Die Potentialschwelle der Rotation beträgt für DMF 7 kcal/mol, für DMAC 12 kcal/mol. Der Carbonylsauer-

stoff der drei Substanzen befindet sich in einem Bindungszustand, der in Richtung auf die mesomere Grenzform mit Einfachbindung zum Kohlenstoff und drei einsamen Elektronenpaaren liegt. Protonen werden deshalb stets am Sauerstoff angelagert und nicht am Stickstoff. Der negative Pol am Sauerstoff ist bei DMF und DMAc durch die Methylgruppe abgeschirmt.

4.) Aceton

Das Molekül ist eben. Der negative Pol ist nackt, der positive durch zwei CH_3 -Gruppen abgeschirmt. Im Gegensatz zu DMSO ist kein einsames Elektronenpaar am Kohlenstoff. Im Gegensatz zu Wasser schlechter Kationensolvator. Durch die Molekülgestalt besteht Tendenz zur Solvation von Ionenpaaren mit Bildung einer gemeinsamen Solvatschale. Molekül recht weich.

5.) Acetonitril

Stabförmiges Molekül, kein Quadrupolmoment. Der positive Pol ist durch die Methylgruppe abgeschirmt. Der negative Pol liegt frei, jedoch ist der Bindungszustand des einsamen Elektronenpaares ein anderer als in H_2O , CH_3OH , Formamid usw.. Acetonitril ist eine unerwartet schwache Base. Durch die Eigenfunktion der Dreifachbindung ist das Molekül groß und weich.

6.) Dimethylsulfoxid

Molekül nicht eben. Die Bindung zwischen S und O ist eine $(p-d)\pi$ -Doppelbindung. Sowohl S wie O ist basisch, weil sich am Schwefel noch ein einsames Elektronenpaar befindet, am Sauerstoff zwei. Das Proton wird als harte Säure am Sauerstoff angelagert. Der Minuspol liegt frei, die Verbindung ist stark basisch. Durch die Größe des Schwefelatoms ist der Pluspol trotz der zwei CH_3 -Gruppen leichter zugänglich.

7.) Tetramethylsulfon

Ring eben, am Schwefel tetraedrische Bindungen. Pluspol abgeschirmt. Keine große Tendenz zur Protonenanlagerung. Durch die zwei $(p-d)\pi$ -Bindungen recht weich.

8.) Propylencarbonat

Molekül vermutlich mehr oder weniger eben. Vermutliche Bindungsmesomerie der Sauerstoffatome. Pluspol abgeschirmt, Minupol frei. Falls keine Mesomerie, Bindungszustand am Carbonylsauerstoff wie bei Aceton.

8.1.1.3 Das effektive Dipolmoment, abhängig von der Stellung des Dipolmoleküls zum Ion.

Da $\mu_{\text{eff}} = \mu_0 \cos \vartheta$, nimmt, wenn der Dipol nicht senkrecht auf das solvatisierte Ion gerichtet ist, μ_{eff} relativ langsam mit wachsender Drehung des Solvensmoleküls ab. Beispielsweise gilt für Acetonitril ($\mu = 3,37$):

Drehwinkel	0°	30°	45°	60°	90°
$\cos \vartheta$	1,0	0,866	0,707	0,5	0,0
μ	3,37	2,92	2,37	1,68	0,0

Das Beispiel zeigt, daß zur Entstehung einer Ion-Dipolbindung eine senkrechte Stellung des Dipols in Richtung auf das solvatisierte Ion keineswegs notwendig ist, was in besonderem Maß für Verbindungen mit großem Dipolmoment zutrifft.

9. Assoziation ionisierender Lösungsmittel

9.1.1 Allgemeines

Die Art der Assoziation ionisierender Lösungsmittel ist von größter Wichtigkeit für ihre Fähigkeit, Salze ionogen zu lösen und damit auch für ihre Fähigkeit, Austauscher in einen arbeitsfähigen Zustand zu überführen. Leider ist das Schrifttum, das die Assoziation nichtwässriger Lösungsmittel behandelt, spärlich und die Ergebnisse völlig ungesichert.

Für Wasser liegen zahlreiche (etwa 100) Veröffentlichungen vor, in welchen die Frage der Eigenstruktur des Wassers aufgeworfen wird; trotz großer aufgewandter Mühe liegen auch hier keine befriedigenden Ergebnisse vor. Die Ansichten der verschiedenen Autoren schwanken so stark, daß von gesicherten Ergebnissen nicht die Rede sein kann.

Der einzige existierende Satz von konkreten Werten, die Aus-

sagen über den Assoziationsgrad machen lassen, sind die Werte der Verdampfungsentropie ΔS_b . Nach Trouton beträgt der Wert der Verdampfungsentropie einer nichtassoziierten Flüssigkeit bei Atmosphärendruck bekanntlich 21,5 Clausius. Nichtassoziiert bedeutet hier, daß die Moleküle der Flüssigkeit wie in einem kondensierten Gas nur durch schwache Dispersionskräfte zusammengehalten werden. Die assoziierten Flüssigkeiten weisen nun gewöhnlich einen höheren Wert von ΔS_b auf. Zieht man von diesem 21,5 Clausius ab, so erhält man einen Restbetrag, dessen Größe zum Grad der Assoziation in Beziehung stehen muß. Diese Rechnung zeigt auch sogleich, daß die die Assoziation hervorrufenden Kräfte nicht groß sind. Diese Überlegung gilt nur für Flüssigkeiten, deren Dampf am Siedepunkt als Monomeres vorliegt. ΔS_b einiger viskoser, also hochmolekularer Mitglieder der DMF-Gruppe ist überraschend klein; eine Erklärung hierfür fehlt bisher.

3.3.5.2 Größe des mittleren Assoziationsgrades

Vergleicht man die Werte von K_p und ΔS_b der verschiedenen Lösungsmittel, so muß man aus diesen Daten annehmen, daß von den verwendeten Stoffen Formamid und Dimethylsulfoxid den höchsten Assoziationsgrad aufweisen müssen; darauf deuten auch die hohen Werte der Viskosität dieser Lösungsmittel. Einen hohen Assoziationsgrad müssen weiterhin aufweisen: Wasser, Propylencarbonat, Tetramethylensulfon und, vom hohen Wert von ΔS_b her gesehen, Methanol. Aufgrund ihrer hohen Siedepunkte müßten auch Dimethylformamid und Dimethylacetamid recht stark assoziiert sein; dann sollten bei diesen Lösungsmitteln jedoch höhere Werte von ΔS_b und ϵ auftreten als die Messungen ergeben. Die Erklärung hierfür ist in der unterschiedlichen Gestalt der Polymeren bei den einzelnen Lösungsmittelgruppen zu suchen.

3.3.5.3 Der wahre Assoziationsgrad der Lösungsmittel und die Verteilung des Polymeren-Molekulargewichts

Es ist sicher, daß in assoziierten Flüssigkeiten keine Polymeren einheitlichen Molekulargewichts vorliegen. Insbesondere ist in Flüssigkeiten stets mit einem Anteil "freier" Einzel-

moleküle zu rechnen. Ansätze zur Berechnung des mittleren Assoziationsgrades und des Prozentsatzes von freien Lösungsmittelmolekülen im reinen, flüssigen Lösungsmittel existieren bisher nur für Wasser. Für den wahren Assoziationsgrad müssen ähnliche Überlegungen gelten wie für den mittleren Assoziationsgrad. Der Anteil an monomeren Molekülen (auch dimeren) muß sich in der Flüchtigkeit der Lösungsmittel zu erkennen geben. Anhand dieser Überlegung kann man beispielsweise annehmen, daß Wasser einen erheblichen Anteil freier Moleküle enthält, das sehr ähnliche Lösungsmittel Formamid sehr wenig. Flüchtig sind auch Methanol, Aceton und Acetonitril, die auch niedere Siedepunkte aufweisen. In diesen Lösungsmitteln müssen die Kräfte zwischen den Molekülen bei Zimmertemperatur schon so gering sein, daß sich die Flüssigkeit in einem ähnlichen Bindungszustand befindet wie flüssiges CH_2Cl_2 . Die Lösungsmittel der DMF-Gruppe (DMF, DMAC, PC, TMSO_2) sind weniger flüchtig; sie sind auch fast geruchlos. Man muß für diese Lösungsmittel annehmen, daß der Monomerenanteil klein ist und ein recht stabiles Polymeres höheren Molekulargewichts vorliegt.

3.3.5.4 Die Bindungsart im Polymeren

Es ist in erster Linie zwischen protonischen und aprotonischen Lösungsmitteln zu unterscheiden. Die Wasserstoffbrücken, welche die Moleküle protonischer Lösungsmittel verbinden, haben eine Energie von 3 bis 7 kcal/mol Bindung. Die $\text{O-H}\cdots\text{N}$ - Brücke im Formamid dürfte etwas mehr Bindungsenergie freimachen als die $\text{O-H}\cdots\text{O}$ - Bindung in Wasser und den Alkoholen. Über die Bindungsart in aprotonischen Lösungsmitteln existieren kaum Angaben. Im flüssigen DMSO vermutet man intermolekulare $\text{S}\cdots\text{O}$ - Bindungen; /60/ und /73/. Acetonitril liegt als Kopf-Schwanz-Dimeres mit einer Dimerisierungsenergie von etwa 13 kcal/mol vor. Weitere Angaben waren nicht aufzufinden.

3.3.5.5 Die Gestalt des Polymeren

1.) Wasser

Über die Struktur des Wassers wird seit Röntgen diskutiert. Eine ausführliche Literaturübersicht findet sich

in /40/, /58/ und /75/. Namentlich seien als Autoren erwähnt: Eucken, Bernal und Fowler, Némethy und Scheraga, Marchi und Eyring /59/ und L. Pauling.

Die neueren Autoren sind sich einig, daß flüssiges Wasser ein Gemisch aus Monomerem, Oligomerem und Polymerem sein muß. Über den Anteil an Monomerem bei Zimmertemperatur schwanken die Ansichten zwischen fünf und dreißig Prozent. Das Polymere ist sicher dreidimensional mit großen Hohlräumen. Diskutiert wird eine Tridymitstruktur wie in Eis aus acht Molekülen (Eucken) oder ein Polyeder aus 20 bzw. 24 H_2O -Molekülen wie in Gashydraten mit einem Hohlraum von 5,2 bzw. 5,9 Å Durchmesser (Pauling). Die Monomerenmoleküle sowie evtl. Arten von Ionen, die die Struktur des Wassers nicht zerstören, halten sich dann in den Hohlräumen auf. Insgesamt ist Wasser, wie der kleine g -Wert zeigt, eine locker gebaute Flüssigkeit.

2.) Formamid

Das vermutlich dem Wasser ähnlich gebaute Formamid weist mit 26,7 % einen viel höheren g -Wert als Wasser mit 20,6 % auf; auch das spezifische Gewicht ist größer. Es ist also dichter gebaut als Wasser. Die hohe Viskosität läßt auf besonders große Aggregate schließen. Näheres ist nicht bekannt.

3.) Alkohole

Die Alkohole bilden Ketten mit relativ kleinem Polymerisationsgrad; strukturmäßig stellen sie den Übergang zu den Lösungsmitteln der DMF-Gruppe dar. Für Methanol wird ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 4 angegeben.

4.) Aprotische Lösungsmittel

Aliphatische Nitrile sind Kopf-Schwanz-Dimere. Die Größe der Dielektrizitätskonstante zeigt, daß noch irgendeine Überstruktur vorhanden sein muß. Aceton muß ähnlich gebaut sein, jedoch fehlen hier jegliche Angaben. Für DMF, DMAc und DMSO werden allgemein Ketten mit recht hohem Molekulargewicht angenommen. Die eindimensionale Kettenstruktur würde die relativ niedere Viskosität von DMF und

DMAC, die mittlere Dielektrizitätskonstante und die recht kleine Verdampfungsentropie erklären. Um die hohen Viskositäten von DMSO, PC und TMSO_2 zu erklären, müßte man sehr große Kettenlängen annehmen; die höheren Werte der Dielektrizitätskonstante dieser Lösungsmittel zeigen aber eine gewisse Verwandtschaft zu Wasser an. Dies stellte sich auch bei Verwendung dieser Lösungsmittel als Solvens für Elektrolytlösungen und Austauscherarbeiten heraus. Am einfachsten ist es, einen dreidimensionalen Strukturfaktor anzunehmen, der aber viel weniger ausgeprägt ist als in Wasser und Formamid.

Zusammenfassend kann man angeben, daß die Kompliziertheit der Eigenstruktur einer assoziierten Flüssigkeit der Dielektrizitätskonstante proportional ist.

3.3. Die Molrefraktion der Lösungsmittel

3.3.1 Molrefraktion und Weichheit

Nimmt man die Molrefraktion als Maß der Weichheit eines Stoffes, so kann man für Moleküle, aber auch für Ionen Reihen ihrer Weichheit aufstellen. Stellt man gelöste Ionen nach ihrer Weichheit in eine Reihe geordnet, einer nach Weichheit geordneten Reihe der Solventien gegenüber, so sollten nach der Theorie von Pearson harte Ionen harte Solventien bevorzugen, weiche Ionen weiche Solventien. Dieses Konzept hat den Vorteil, daß es unabhängig von Ladungsart und Wertigkeit der Ionen ist. Problematisch ist die Frage, welche Größe der Molrefraktion man in einem solchen Vergleich für größere, zusammengesetzte Ionen einsetzen soll. Stellt man sich vor, ein gelöstes Teilchen sei von (z.B. vier oder sechs) Teilchen des Lösungsmittels umgeben, und ist die Beziehung aller dieser Solvensteilchen zum solvatisierten Ion ungefähr die gleiche, so ist es unter Umständen zweckmäßig, für zusammengesetzte Ionen nicht die Molrefraktion zum Vergleich heranzuziehen, sondern die Refraktion der Atome in der Schale des gelösten Teilchens, also z.B. nicht $R_{\text{mol}}(\text{ClO}_4^-) = 13,28 \text{ cm}^3$ sondern $R_{\text{at}}(\text{Cl-O}) = 3,3 \text{ cm}^3$.

Zweifelloos müßte man hierbei Konzentration des Gelösten, Molekülgestalt des Solvens und sein Molvolumen berücksichtigen.

Ein wesentlicher Unterschied besteht weiterhin zwischen Kationen und Anionen, da bekanntlich Dipole ihren Minuspol stets den Kationen zuwenden, nicht aber ihren Pluspol stets in Richtung auf die Anionen einstellen.

Die Erfahrungswerte, die man bei Größen wie der Löslichkeit, dem Stokes-Radius usw. findet, beispielsweise an ClO_4^- und SO_4^{2-} , sprechen aber für diese Betrachtungsweise.

3.3.6.2 Molrefraktion und Molvolumen

Bekanntlich gilt für die Molrefraktion

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_{\text{mol}} = R_{\text{mol}} = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha \quad .$$

Wegen $\alpha = r^3$ ist die Polarisierbarkeit ein direktes Maß für den tatsächlich von den Teilchen, Molekülen wie Ionen, eingenommenen Raum. Wenn man das Molvolumen eines Stoffes nach $\frac{4}{3} \pi N_L r_c^3$ berechnet, kommt man jedoch immer zu einem Volumen, das nur einen Bruchteil des tatsächlich gemessenen Molvolumens ausmacht. Ebenso müßte man nach der Gleichung für die Molrefraktion aus der Polarisierbarkeit α das Molvolumen erhalten. Wie man aber aus der Gleichung ersieht, kommt man aus dem Brechungsindex immer zu einer Molrefraktion, welche erheblich kleiner ist als das Molvolumen. Auch eine Berechnung der dichtesten Kugelpackung oder lockerer Packungen ändert daran nicht viel. Man kann den Ausdruck

$$\frac{R_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{4 \pi N_L \alpha}{3 V_{\text{mol}}} \quad \text{oder} \quad \frac{4 \pi N_L \cdot r_c^3}{3 V_{\text{mol}}}$$

als Raumerfüllung bezeichnen. Es handelt sich zunächst um eine reine Rechengröße, da weder r_c noch der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ den wahren Verhältnissen genau entsprechen. Der wahre Raum, den Moleküle und Ionen innerhalb ihres Molvolumens einnehmen, dürfte, auch unter Aufrechterhaltung der Vorstellung, daß es sich um Partikel mit den Eigenschaften von Billardkugeln handelt, um einiges größer sein als der berechnete. Immerhin erhält man Reihen von Werten, die man miteinander vergleichen kann.

3.3.7 Die Raumerfüllung im flüssigen, reinen Lösungsmittel

Der im vorigen Abschnitt erwähnte Begriff der Raumerfüllung wurde bereits 1850 von Clausius und Mosotti geschaffen. Als Raumerfüllung definierten sie den Prozentsatz des Molvolumens eines Stoffes, der anscheinend von Materie erfüllt ist, wenn man elektromagnetische Felder auf einen Stoff einwirken läßt. Gemessen wird dann nicht das Volumen der Stoffteilchen, sondern das Volumen elektrisch leitender Ersatzkugeln. Clausius und Mosotti gaben für die Raumerfüllung die Gleichung

$$\epsilon = \frac{P_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$$

an, die bei Vorhandensein eines permanenten Dipolmoments zu viel zu hohen Werten führt.

Schließt man durch Verwendung genügend hochfrequenter Wechselfelder den Einfluß des permanenten Dipolmoments aus, beispielsweise durch Verwendung von Licht des sichtbaren Frequenzbereichs als elektromagnetischem Wechselfeld, so kommt man nach

$$\epsilon = \frac{R_{\text{mol}}}{V_{\text{mol}}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

zu Werten der Raumerfüllung, die zwar überraschend klein sind, aber wenigstens in einer sinnvollen Größenordnung liegen. Obige Formel gilt für annähernd kugelförmige Moleküle, aber auch für Ionen. Da für kugelförmige Teilchen $\alpha = r_c^3$ ist, gilt weiterhin

$$\epsilon = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N_L \alpha}{3 V_{\text{mol}}} = \frac{4\pi N_L r_c^3}{3 V_{\text{mol}}}$$

Die auf diese Weise für Ionen aus dem Kristallvolumen und dem Kristallradius erhaltenen Werte der Raumerfüllung sind ebenfalls wieder überraschend klein.

Die Berechnung der Raumerfüllung ergibt, daß sowohl im Lösungsmittel wie in Ionenkristallen über die Leerräume einer dichtesten Kugelpackung hinaus sehr viel leerer Raum zwischen den Teilchen vorhanden ist. Das Auftreten einer Elektrostriktion beim Lösen von Elektrolyten ist also nicht verwunderlich; er-

staunlich ist, daß die Elektrostriktion nicht größere Werte erreicht.

Zu den Unterschieden in der Raumerfüllung der einzelnen Lösungsmittel ist folgendes zu sagen: Bei erster Ansicht erscheinen sie gering - die Raumerfüllung beträgt zwischen 20 und 28 % - doch muß man sich vor Augen halten, daß der prozentuale Unterschied beim Vergleich der Lösungsmittel untereinander jedoch größer ist. So ist das Verhältnis der Raumerfüllungsprozente der sonst so ähnlichen Lösungsmittel Wasser und Formamid 80,2 : 100 bzw. 100 : 124,7. Formamid ist also dichter gepackt.

Daß die Lösungsmittel mit kettenförmiger Eigenstruktur eine größere Raumerfüllung aufweisen als die dreidimensional strukturierten Lösungsmittel, ist nicht überraschend.

Überraschend ist, daß die Raumerfüllung von Acetonitril und Aceton nicht kleiner ist als die aller anderen Lösungsmittel, da die Dichte dieser beiden Stoffe so gering ist. Die (dimeren) Moleküle dieser Stoffe sind sicher regelloser, also dichter gepackt als es beispielsweise die einzelnen Wassermoleküle sind; der Grad der Raumerfüllung bei so geringer Dichte muß dann vom Molekül selbst verursacht sein. Verglichen mit dem Molekül des Wassers müssen die Moleküle von Aceton und Acetonitril durch die Art der Bindungen im Molekül einen Volumenzuwachs aufweisen, was im Fall des Acetonitrils durch den Platzbedarf der zwei π -Bindungen erklärlich ist; diese Stoffe haben dann aufgeblähte, weiche Moleküle.

3.3.8

Das Korrekturverfahren zur Berechnung der wahren Raumerfüllung g^* eines Lösungsmittels

Bestimmt man nach Clausius und Mosotti die Raumerfüllung der Lösungsmittel, so kommt man zu Werten zwischen 20 und 28 %. Diese Werte sind viel zu klein; wären sie die wahren Werte der Raumerfüllung, so müßten die scheinbaren Volumina gelöster Salze kleiner als Null sein. Um zu überschlägigen realistischen Werten der Raumerfüllung zu gelangen, wandten wir folgendes Rechenverfahren an:

Der aus den kritischen Daten bestimmte Radius des als kugel-

förmig gedachten Wassermoleküls ist 1,47 Å. Berechnet man hieraus das Molvolumen des Wassers, so erhält man

$$\frac{4}{3} \pi N_L r^3 = 8,02 \text{ ml} \quad .$$

Das Molvolumen des Wassers bei Zimmertemperatur ist 18,08 ml. Die "wahre" Raumerfüllung in flüssigem Wasser g^* (H_2O) berechnet sich also zu

$$\frac{8,02}{18,08} = 0,4435 \quad .$$

Der Quotient aus wahrer und scheinbarer Raumerfüllung ergibt also den Korrekturfaktor

$$\frac{0,4435}{0,206} = 2,155 \quad .$$

Da für nichtwässrige Lösungsmittel kein ausreichendes Zahlenmaterial der wahren Molekülradien vorliegt, wurde dieser Faktor verwendet, um die "wahren" Raumerfüllungswerte g^* der nichtwässrigen Lösungsmittel zu berechnen. Wir glauben, daß dieses Verfahren insofern eine gewisse Berechtigung hat, weil alle elektromagnetischen Messungen, also auch Bestimmungen von n_D , durch Definition des Volumens der elektrisch leitenden Ersatzkugeln mit demselben Fehler behaftet sind. Der korrigierte Raumerfüllungswert g^* ergibt sich also immer nach

$$g^*(Lm) = g(Lm) \cdot 2,155 \quad .$$

3.3.9 Im Korrekturvorgang zur Bestimmung des wahren Molvolumens V_{mol}^* eines Lösungsmittels

Wie die Erscheinung der Elektrostriktion und die Werte der Molrefraktion und der Molpolarisation zeigen, muß in Flüssigkeiten reichlich leerer Raum vorhanden sein. Dieser Raum muß auch das Volumen der Leerräume einer dichtesten Kugelpackung erheblich überschreiten. Um Vorstellungen über die dichteste mögliche Packung der Solvensmoleküle in einer Solvatschale, insbesondere auch in den Poren eines Ionenaustauschers gewinnen zu können, schien es uns zweckmäßig, folgendes Rechenverfahren zur Korrektur des Molvolumens anzuwenden:

Die Moleküle seien kugelförmig gedacht und in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die Raumerfüllung einer solchen

Packung beträgt 74 %. Aus den korrigierten Werten der Raumerfüllung g^* ist uns aber bereits das "wahre" Volumen von N_L Molekülen bekannt. Eine dichteste Packung von N_L dieser kugelförmigen Moleküle hat dann das Volumen

$$V_{\text{mol}}^* = \frac{R_{\text{mol}} \cdot 2,155}{0,74} = \frac{g^* \cdot V_{\text{mol}}}{0,74}$$

Vergleicht man die Werte V_{mol} und V_{mol}^* der Tabelle, so stellt man bei den einzelnen Lösungsmitteln interessante Unterschiede fest. Die wahre Packungsdichte schwankt offensichtlich erheblich, wie auch nach den großen Dichteschwankungen von Stoffen, die aus etwa gleichschweren Atomen zusammengesetzt sind, zu erwarten war. Auffallend ist beispielsweise die hohe Packungsdichte des Formamids und auch die niedere Packungsdichte des Acetonitrils.

3.3.10 Basizität und Donizität der Lösungsmittel

3.3.10.1 Allgemeines

Man muß sorgfältig unterscheiden zwischen einer Eigenschaft, die ein Stoff in verdünnter Lösung hat und dem Wert derselben Eigenschaft, die bei Bestimmung im reinen Stoff gefunden wird. Beispielsweise ist, wie an Hydrolysen ersichtlich, Wasser in Wasser eine Base anderer Stärke als Wasser, welches als verdünnte Lösung in einem inerten Lösungsmittel vorliegt.

Für die Beurteilung von Lösungsmitteln wäre nun der mit irgendeinem empirischen Verfahren gemessene Wert der Basizität im reinen Lösungsmittel von großem Interesse, doch ist anscheinend noch kein solches Verfahren bekannt. Lückenhaft bekannt ist die Basizität der als ionisierender Lösungsmittel verwendbaren Stoffe in Wasser, z.T. auch in Benzol und Chlorkohlenwasserstoffen. Bisher behalf man sich deshalb mit qualitativen Angaben der Basizität der reinen Lösungsmittel. Eine gut ausgearbeitete Methode zur Messung einer mit der Basizität verwandten Eigenschaft ist die Messung der Donizität D nach Gutmann und Mitarbeitern /76/. Als Donizität definiert ist die Enthalpiedifferenz, die beim Zusammengeben von Basen mit $SbCl_5$ (im Verhältnis 1:1) in stark verdünnter Lösung in 1,2 Dichloräthan auftritt. Es handelt sich also ebenfalls um

eine Größe, die an mehr oder weniger freien Einzelmolekülen der Base gemessen wird. Man findet bei dieser Reaktion immer denselben Betrag von K, also ist auch ΔG der einzelnen Reaktionen nach

$$-\Delta G = RT \ln K$$

gleich. Deshalb läßt sich der Betrag von ΔH in kcal/mol addukt als Maß der Donizität verwenden.

Werte der Donizität in kcal/mol

Donor	DMSO	DMAc	DMF	H ₂ O	Aceton	FC	DMSO	AN	Nitriloxan
Wert	14,5	12,7	12,4	16,1	17,0	16,1	14,1	14,1	2,7

Offensichtlich ist, daß hiermit nur die Basizität der verjünnten Basen gegenüber Lewis-Säuren gemessen wird. Viel wichtiger wäre die Bestimmung der Basizität gegenüber Protonen.

Weiterhin ist $SbCl_5$ bereits als recht weiche Säure anzusprechen; die Donizität mißt also die Basizität gegenüber weniger harten bis relativ weichen Säuren. Wie kompliziert das Problem der Angabe der Basizität ist, zeigt z.B. das DMSO. Diese Verbindung ist, besonders als Reinsubstanz, eindeutig ziemlich stark basisch, viel basischer als Wasser. Als aprotisches Lösungsmittel sollte sich DMSO deshalb überhaupt nicht zur Solvation kleinerer Anionen eignen. In Wirklichkeit solvatisiert DMSO jedoch Anionen viel besser als z.B. DMF.

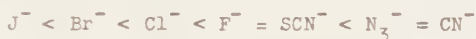
Eine ausführlich Diskussion der Basizität und verwandter Eigenschaften findet sich bei Gyenes /11/.

1.1. Weitere Angaben zur Donizität

Der starke Donor DMSO ist in H_2SO_4 als Lösungsmittel nur eine schwache Base, außerdem ist DMSO fähig, kleine harte Anionen zu solvatisieren; hierzu sind z.B. DMF und DMAc bei ähnlicher Donizität nicht imstande. An der Tabelle der Donizität ist erkennbar, daß die Weichheit des Acceptors und somit auch die Weichheit des Donors in den Zahlenwert der Donizität eingehen. Bei Komplexbildung der Donoren mit beispielsweise Jod oder Phenol gelten deshalb dieselben Abstufungen wie für die Donizität gegenüber $SbCl_5$. Eindeutig ist, wie an oben erwähntem

Beispiel des Systems $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{SO}_4$ abzulesen, daß die Donizität kein Maß für die Basizität gegenüber den extrem harten Protonen ist. Dies zeigt sich auch an den verschiedenen Quellwerten der freien Polystyrolsulfonsäuren in den verschiedenen Lösungsmitteln.

Ebenfalls nach /76/ ergibt sich durch Messung von ΔG der Reaktion von Hal^- mit Vanadin(II)acetylacetonat folgende Reihenfolge in der Donizität:



Donorlösungsmittel solvatisieren bevorzugt die Ionen schwächerer Donizität. Da die Donorlösungsmittel alle mehr oder weniger weich sind, solvatisieren sie außerdem bevorzugt die weichen Ionen wie SCN^- , welches nach seiner Stellung in obiger Reihe sonst sehr schlecht solvatisiert würde.

3.3.1.1. Vorschlag zur Bestimmung der Basizität von Lösungsmitteln als empirischer Parameter

Als Verfahren zur Bestimmung der Basizität von Lösungsmitteln wird folgendes Verfahren vorgeschlagen:

Die Bestimmung von ΔH bei Zugabe von 1 mol einer starken, wasserfreien Protonensäure zu einer großen Menge des reinen Lösungsmittels. Auf diese Weise würde eine differentielle Größe, nämlich die erste Lösungswärme des Vorgangs bestimmt. Durch Zerlegung der Reaktion in Teilreaktionen ergeben sich folgende einzelne Enthalpiedifferenzen ΔH :

- 1.) Lösungswärme durch Auflösen der undissoziierten Säure im Lösungsmittel,
- 2.) Enthalpiedifferenz des Vorgangs $\text{HX} \rightarrow \text{H}^+ \cdot \text{Lm} + \text{X}^-$,
- 3.) die durch Strukturveränderung des Lösungsmittels auftretende Enthalpiedifferenz.

Letztere ist wieder zurückzuführen auf Freimachen eines Lösungsmittelmoleküls aus der Lösungsmittelstruktur sowie Umarrangierung der reinen Lösungsmittelstruktur um das protonierte Lösungsmittelmolekül. Solvatationsunterschiede am gebildeten Anion sollen unberücksichtigt bleiben. Man kann eine Säure mit einem Anion wählen, welches unsolvatisiert bleibt. Wählt man eine genügend starke Säure, so ist sie unter den

angegebenen Bedingungen quantitativ ionisiert und die gebildeten Protonen alle solvatisiert, falls ein ionisierendes Lösungsmittel weniger sauer ist als die zugesetzte Protonensäure. Man kann also auch saure Lösungsmittel untersuchen.

Will man nur empirische Werte bestimmen, so kann man in erster Näherung annehmen, daß der größte Anteil der Enthalpiedifferenz aus der Protonierung des Lösungsmittels stammt. Von den übrigen Teilreaktionen kann man bei Verwendung immer der gleichen Säuren annehmen, daß ihre Beiträge zu ΔH bei Wechsel des Lösungsmittels etwa gleich bleiben. Wahrscheinlich würde man bei Verwendung verschiedener Säuren auf gleiche Reihen der Basizität kommen.

In Frage kommende Säuren sind:

$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}^0$, evtl. $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}^0$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ und FSO_3H .

⁰Kalorische Werte der Dimerisation sind bekannt.

ClSO_3H greift viele Lösungsmittel heftig an. $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ und H_2SO_4 sind zweibasisch. HCl und HBr greifen ebenfalls viele Lösungsmittel an, dürften aber bei vorsichtigem Arbeiten brauchbar sein. Hydrolyseerscheinungen an organischen Lösungsmitteln scheinen durch Wasserspuren gefördert zu werden. Ein Vergleich von ΔH verschiedener, in Wasser mehr oder weniger gleich starker Säuren würde Auskunft über den Grad der Nivellierung der Protonenstärke geben. Hierzu wäre jedoch die Messung von ΔH in nicht mehr ganz verdünnten Lösungen ratsam.

Die oben beschriebene Methode zur Bestimmung der differentiellen Größe der Enthalpie der Protonierung eines Lösungsmittels hat folgende Schwäche:

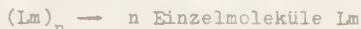
Man bestimmt einen Grenzwert für $C = 0$, genau wie bei der Bestimmung der Leitfähigkeit von Ionen. Realistisch ist aber die Bestimmung der Protonierungsenthalpie in gebräuchlichen Lösungen, etwa 0,1n und 1n. Zum Vergleich der Ergebnisse am Austauscher müßte auch die Enthalpiedifferenz in konzentrierten Lösungen, z.B. 5n, bestimmt werden. Der hauptsächliche Fehler, der Enthalpiewerte bei $C = 0$ verfälschen kann, ist folgender:

In reinen Lösungsmitteln, die eine merkbare Flüchtigkeit aufweisen, sind freie Moleküle in einem nicht geringen Maß vor-

handen. Wird eine kleine Menge Säure zugesetzt, so findet der Vorgang



statt, dessen Enthalpie gemessen wird. Der endotherme Vorgang

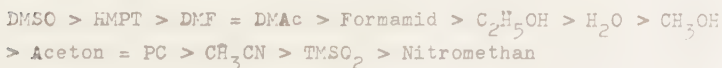


entfällt hiermit. Für nichtwässrige Lösungsmittel ist der Anteil der Monomeren unbekannt; man kann lediglich sagen, daß er in sirupösen Lösungsmitteln geringer Flüchtigkeit, beispielsweise den Lösungsmitteln der DMF-Gruppe, sehr klein sein muß. Auch in Wasser ist der Anteil der Monomeren nicht sicher bekannt; die Angaben, auch in der neuesten Literatur, zeigen Schwankungen von einigen hundert Prozent. Geht man jedoch bei der Protonierung zu konzentrierten Lösungen über, so kann man den Fehler folgendermaßen ausklammern:

Die Monomerisierungsentropie der reinen Lösungsmittel ist für den Siedepunkt bekannt; sie ist $\Delta S_b = 21,5$ in Clausius. Hieraus läßt sich die Monomerisierungsenthalpie bei Zimmertemperatur berechnen. Ist die Lösung genügend konzentriert, so sind bei der Protonierung über die bereits vorhandenen freien Moleküle hinaus von der Säure so viele gebundene Moleküle verbraucht, daß es Sinn hat, zur gemessenen Protonierungsenthalpie die berechnete Monomerisierungsenthalpie bei Zimmertemperatur hinzuzuzählen. Dieses Verfahren hätte den Vorteil, daß man keine Einzelinformation über Polymerisationsgrad, Monomerenanteil und Festigkeit der Bindungen der Moleküle des reinen Lösungsmittel benötigt.

3.3.10.4 Die vermutliche Reihenfolge der Basizität

Um eine ungefähre Vorstellung von der Basizität der Lösungsmittel wiederzugeben, sei folgende Reihe angeführt, die sich beim Vergleich nach verschiedenen Verfahren gewonnener Basizitätsreihen ergibt:



Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Reihenfolge der Basizitäten vom Meßverfahren abhängt; man vergleiche mit den

in 3.4.7 aufgeführten Basizitätsreihen der Lösungsmittel.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß der Begriff der Basizität relativ ist im Vergleich zu Säuren und Basen im engeren Sinn; so ist Dimethylsulfoxid weniger basisch als Ammoniak, Nitromethan weniger sauer als Essigsäure.

3.3.11 Der E_T -Wert der Lösungsmittel

Alle Versuche, aus der Dielektrizitätskonstante und dem Dipolmoment von Flüssigkeiten deren Polarität und hiermit die Eignung zur ionogenen Lösung von Salzen quantitativ abzuleiten, haben zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Man hat deshalb in den letzten Jahren nach empirischen Meßwerten gesucht, die ein Maß für die Polarität und damit die ionisierende Kraft eines Lösungsmittel darstellen.

Die verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von empirischen Parametern der Lösungsmittelpolarität werden in den Veröffentlichungen von Chr. Reichardt, /6/, /68/, ausführlich beschrieben. Reichardt beschreibt dort auch einen empirischen Parameter, der von Dimroth und Mitarbeitern gefunden wurde, nämlich den E_T -Wert. Dieser Wert gibt, abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, die negative Solvatochromie eines Betainstoffs, nämlich N-(4-Hydroxy-3,5diphenyl-phenol)-2,4,6-triphenylpyridiniumbetains im jeweiligen Lösungsmittel in kcal/mol an.

Die sehr große Verschiebung der Farbstoffbanden dieses Stoffes (Maximalwert 63,1 kcal in Wasser) wird durch Stabilisierung des Grundzustandes des Moleküls durch polare Lösungsmittel verursacht; die Banden sind also nach Blau verschoben. Durch die Größe der Verschiebung werden die einzelnen Lösungsmittel gut differenziert, außerdem läßt sich auch die Polarität von Lösungsmittelgemischen bestimmen. Da man zu überzeugenden Ergebnissen kommt und die Bestimmung leicht durchzuführen ist, ist die E_T -Skala bisher die umfangreichste Skala von Lösungsmittelpolaritäten.

Die Werte von E_T in kcal/mol liegen zwischen 30,9 (n-Hexan) und 63,1 (Wasser). Ab etwa 40 kcal/mol sind Lösungsmittel für Arbeiten mit anorganischen Salzen brauchbar. Bisher wurde der E_T -Wert zur Interpretation von Reaktionen in der organischen

Chemie verwendet, /6/ und /65/; er hat uns in der Erklärung von Quellungs- und Gleichgewichtsphänomenen an Ionenaustauschern ausgezeichnete Dienste geleistet und wird sich sicher in Zukunft zur Untersuchung von nichtwässrigen Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten in der physikalischen Chemie einführen.

3.3.12 Chemische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

Verwendet man Wasser als Lösungsmittel, so sind außer Hydrolysen keine Nebenreaktionen zu befürchten. Störende Nebenreaktionen nichtwässriger Lösungsmittel können allen möglichen Typen von Reaktionen angehören.

1.) Empfindlichkeit gegen Säuren und Basen

Formamid wird von Säuren und Basen hydrolysiert, doch verläuft die Reaktion bei Zimmertemperatur so langsam, daß normales Arbeiten möglich ist. Aceton wird von starken Säuren rasch kondensiert. Es war aber noch möglich, überschlägige Werte von Quellung und Gleichgewichten in Aceton in Anwesenheit von Protonen zu bestimmen. Die Beständigkeit der substituierten Amide ist völlig ausreichend. Die Beständigkeit von Propylencarbonat gegen starke Säuren ist für einen Kohlensäureester überraschend groß; bei vierwochenlangem Stehen in dichten Gefäßen entsteht ein eben merklicher Überdruck von CO_2 . Acetonitril reagierte innerhalb der Versuchsdauer nicht mit starken Säuren. Die übrigen Verbindungen sind gegen Säuren und Basen völlig beständig.

2.) Redoxreaktionen

Einige der verwendeten Lösungsmittel wirken reduzierend. Es sind dies Formamid, DMF und DMSO. Aus Lösungen von Silbernitrat und Silberperchlorat wurde in Formamid und DMF fast alles Silber elementar niedergeschlagen. Ag^+ -Lösungen in DMSO erwiesen sich erstaunlicherweise als völlig beständig. Da keine stark oxydierenden oder reduzierenden Stoffe bei den Versuchen verwendet wurden, traten keine weiteren Redoxreaktionen auf. Die chemische Beständigkeit von DMSO, PC und AN erwies sich größer als erwartet. Auf die große chemische Beständigkeit des TMSO_2 sei nochmals hingewiesen.

3.) Beobachtungen bei der Herstellung von Lösungen von HClO_4 und ClSO_3H in den verwendeten Lösungsmitteln

Da fast alle organischen Lösungsmittel beim Zusammengeben mit wasserfreier HClO_4 explosionsartig reagieren, wurden Lösungen von HClO_4 in den organischen Lösungsmitteln mit 72 % HClO_4 hergestellt. Diese Lösungen enthielten also alle auf ein HClO_4 etwa 2,3 Moleküle H_2O . Dies scheint jedoch die Versuchsergebnisse nicht allzusehr zu beeinflussen, wie die Vergleichsversuche mit den ganz trockenen Lösungen von ClSO_3H in Acetonitril zeigen. In den Lösungen sind viel mehr Moleküle des Lösungsmittels als Wassermoleküle anwesend; außerdem sind die meisten der verwendeten Lösungsmittel basischer als Wasser, lagern also das Proton bevorzugt an.

Lösungen von ClSO_3H :

~~DMF reagiert mit ClSO_3H beim Zusammengeben explosions-~~
artig, und es traten große Mengen besonders übel riechen-
der Sulfide auf. Dagegen erwies sich eine Lösung von
 ClSO_3H in mit CaH_2 vorgetrocknetem Acetonitril über Mo-
nate als titerbeständig. Beständig waren auch Lösungen
von Trifluoressigsäure in Acetonitril. Dagegen erwiesen
sich Lösungen von Trichloressigsäure in Acetonitril als
so unbeständig, daß bei einer größeren Anzahl von Gleich-
gewichtsversuchen nur ein Bruchteil der Säure wiederge-
funden wurde. Diese Versuche wurden deshalb verworfen
und sind in der Tabelle der Gleichgewichtsversuche nicht
aufgeführt.

Die Anwesenheit von vernetztem Austauscher in der H^+ -
oder OH^- -Form stellt durch die Binnendrucke im Austau-
scher eine zusätzliche chemische Belastung des Lösungs-
mittels dar. Arbeitet man bei Zimmertemperatur und einer
Einwirkungs-dauer von Tagen, so macht sich diese Zusatz-
belastung noch nicht bemerkbar.

4.) Die Autosolvolysekonstanten der verwendeten Lösungsmit-
tel, soweit bekannt

Angegeben ist: $\text{pK}_{\text{auto}} = -\log K_{\text{auto}}$ (K = Ionenprodukt)

Lösungs- mittel	H ₂ O	F	CH ₃ OH	AN	DMFO	Acet	DMF
PK _{50,2}	14	18,5	18,5	20,5 ¹⁾	17,5	16	18

¹⁾ der Wert gilt als wahrscheinlicher als der häufig angegebene Wert von 19,5.

Literatur zur Autosolvolyse: /7/, /12/, /13/ und /28/.

3.3.13 Der Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel

Der Wassergehalt der verwendeten Lösungsmittel wurde nach Karl Fischer bestimmt. Hierbei fanden sich in den zu den Versuchen verwendeten handelsüblichen Lösungsmitteln folgende Wassergehalte:

Lösungsmittel	Katalog-Nr.	Wasser- gehalt in %
Methanol p. A.	Merck Nr. 6009	0,019
Formamid für Chromatographie	Merck Nr. 9684	0,16
Acetonitril zur Synthese (AN, getrocknet mit CaH ₂)	Merck Nr. 15 -----	0,053 ($\leftarrow$ 0,006)
Aceton reinest	Merck Nr. 18	0,25
Dimethylsulfoxid zur Synthese	Merck Nr. 2912	0,082
N,N Dimethylformamid zur Synthese	Merck Nr. 3034	0,075
N,N Dimethylacetamid	Schuchardt Nr. DI 446	0,30
1,2 Propylencarbonat rein	Fluka Nr. 82229	0,265
Tetramethylensulfon rein	Fluka Nr. 86150	0,59
Dichlormethan p. A.	Merck Nr. 6050	0,014

Bekanntlich ist aus mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln der letzte Rest Wasser sehr schwer zu entfernen. Soweit von uns Parallelversuche mit völlig wasserfreien Lösungsmitteln angestellt wurden, ergaben sich gleiche Resultate wie mit Lösungsmitteln des oben angegebenen Wassergehaltes. Wir sind deshalb der Ansicht, daß im großen und ganzen die Verwendung von Lösungsmitteln der oben angegebenen Feuchte Quellungs- und Gleichgewichtswerte nicht verfälscht.

1.4 Die Lösungen

1.4.1 Löslichkeit von Elektrolyten in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Während die ionisierenden Lösungsmittel ausgezeichnete Lösungsmittel für Nichtelektrolyte und Salze aus großen organischen Ionen sind, ist die Löslichkeit typischer anorganischer Salze für die meisten Salze in den meisten Lösungsmitteln geringer als in Wasser. Dies bedeutet jedoch nicht, daß hierdurch das Arbeiten in nichtwässrigen Lösungsmitteln wesentlich erschwert ist. Die Hauptursache für geringere Löslichkeit von Salzen ist die schlechtere Solvation von Anionen in aprotischen Lösungsmitteln, die sich besonders bei kleinen, harten Anionen wie OH^- , F^- und Cl^- bemerkbar macht. Auch Sulfate und Carbonate sind gewöhnlich schwerlöslich. Wenn man Arbeiten mit Kationen durchführt, kann man das Problem der Löslichkeit durch Wahl geeigneter Anionen umgehen; als solche bieten sich beispielsweise an:
 Br^- , J^- , SCN^- , ClO_4^- , NO_3^- , Acetat, sonstige organische Anionen.

Die protonischen Lösungsmittel sind naturgemäß als Solvens für typische anorganische Salze gut geeignet; Formamid ist für Substanzen aller Art ein mindestens so gutes Lösungsmittel wie Wasser. Ein fast so gutes Lösungsmittel für Salze ist auch das aprotische DMSO. Näher untersucht ist die Löslichkeit von Salzen nur in Alkoholen, Aceton und DMSO.

Um einige Versuche durchführen zu können, wurde die Löslichkeit von NaCl in DMF, DMSO und AN überschlägig bestimmt. Gesättigte Lösungen erwiesen sich in DMF als 0,0055n, in DMSO als 0,0548n, in AN als 0,0062n. Die Löslichkeiten wurden ohne aufwendige Apparate und in Lösungsmitteln handelsüblicher Feuchte bestimmt; die wahre Löslichkeit dürfte also noch etwas geringer sein. Perchlorate (mit Ausnahme von KClO_4 in H_2O und CH_3OH) erwiesen sich in allen Lösungsmitteln als gut löslich.

Wo durch Ausfallen eines Salzes Verklumpung des Austauschers eintrat, ist dies in der Tabelle der Gleichgewichte angegeben.

3.4.2 Kalorische Erscheinungen beim Lösen von Salzen

Sind die thermodynamischen Größen der Auflösung eines Salzes in einem nichtwässrigen Lösungsmittel bekannt, so lassen sich die thermodynamischen Größen der Überführung eines Salzes aus Wasser in ein anderes Lösungsmittel berechnen. Hat man ein Salz, von dem man annehmen kann, daß die Überführungsgrößen für beide Ionen gleich groß sind, so kann man wie bei den thermodynamischen Größen der Lösung von Salzen in Wasser auch die Überführungsgrößen in Einzelbeträge für die einzelnen Ionen aufspalten. Leider ist auch hier nur spärliches Schrifttum vorhanden; /37/, /47/, /48/, /71/ und /74/; insbesondere ist fast nur die Enthalpie der Überführung bestimmt. Insgesamt zeichnet sich folgendes Bild ab:

Bei Überführung von Ionen aus Wasser in ein anders protonisches Lösungsmittel ist die Überführungsenthalpie für kleine, harte Ionen (Kationen wie Anionen, z. B. Li^+ , F^-) negativ. Für größere Alkalimetallionen und Halidionen sind die Überenthalpien positiv, wobei sie mit zunehmender Größe der Ionen wachsen. Die Beträge der Überführungsenthalpien sind klein.

Überführungsenthalpien der gebräuchlichsten Ionen von Wasser in ein aprotonisches Lösungsmittel sind bekannt für DMF, DMSO und PC. Für DMSO gelten folgende Werte, /37/:

Ion	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-	B(Ph)_4^-
Überführungs- enthalpie in kcal/mol Ion	-7,15	-8,84	-7,72	+ 4,89	+1,34	-2,51	-5,18

An diese Werte schließen sich die Überführungsenthalpien in DMF und PC eng an. Es scheint so zu sein, daß in allen Lösungsmitteln der DMF-Gruppe die Überführungsenthalpien der Alkalimetalle stets negativ sind. Die Überführungsenthalpien der Halidionen nehmen von F^- bis J^- ab, wobei die von Br^- noch schwach positiv ist, die von J^- negativ (- 2,5 bis - 4 kcal/mol). Die Überführungsenthalpie des Perchlorats liegt bei - 5 kcal/mol, also noch unter der des Jodids.

Eine Erklärung dieser Erscheinung ergibt sich aus Größe und Art der Solvation der einzelnen Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln.

7.4.3 Ionen in Lösung

Ein Stoff löst sich in einem Lösungsmittel nur dann in größerem Maße, wenn bei dem Lösungsvorgang eine Vermehrung der Entropie des Systems auftritt. Die Hauptquelle der Entropievermehrung beim Auflösen eines Salzes im Solvens ist die Zerstörung der Eigenstruktur des reinen Lösungsmittels durch den zugesetzten Stoff. Bei Auftreten größerer Kräfte zwischen Ionen und Solvensmolekülen kommt es zur Bildung von solvatisierten Ionen oder Ionenpaaren. Da die Übergänge fließend sind, bereitet die Bestimmung exakter Solvatationszahlen der Ionen große Schwierigkeiten. So schwanken etwa die Angaben für die Hydratationszahl des Perchlorations zwischen 0 und 28. An diesem Beispiel ist bereits zu sehen, wie stark die Größe der Meßwerte vom verwendeten Meßverfahren abhängt. Mißt das Verfahren nicht die wahre Solvation, sondern den Einfluß des Gelösten auf das Lösungsmittel, so kann der Fall auftreten, daß die durch Zusatz eines Stoffes, in unserem Beispiel Zusatz von ClO_4^- -Ionen zu Wasser, eingetretende Veränderung eine starke Solvatbildung vortäuscht, ohne daß wirklich Solvatbildung eingetreten ist; 45%, 75%. Die wahre Solvation direkt zu messen, stößt für die meisten Ionen auf bisher unüberwindliche Schwierigkeiten. Dies gilt leider auch für Alkali- und Halidionen. Eine Übersicht über die bisherigen Ergebnisse findet sich bei H. G. Hertz; 52/, 53/.

Das umfangreichste Zahlenmaterial, aus dem sich Angaben über die Solvatationszahl der Ionen entnehmen lassen, sind die Stokes-Radien der Ionen in den verschiedenen Lösungsmitteln. Verfahren, um aus den Stokes-Radien Solvatationszahlen zu ermitteln, sind mit folgenden Schwächen behaftet:

1. wird auf eine Konzentration von $C = 0$ extrapoliert,
2. wird eine Transportgröße gemessen,
3. sind die durch Messung ermittelten Werte von r_{St} in der Regel völlig unbrauchbar. Erst durch ein Korrekturverfahren kommt man zu Radien, von denen man hoffen kann, daß sie sich mit den wahren Radien solvatisierter Ionen decken. Dieses Verfahren ist in 3.2.5 beschrieben.

4.) Der Radius eines solvatisierten Ions gibt keine direkte Auskunft darüber, wieviele Solvensmoleküle sich im Volumen der Solvatschale aufhalten. Für die Lösungsmittelmoleküle ist weder das wahre Volumen der Einzelmoleküle noch die Packungsdichte bekannt. Aus der Elektrostriktion der Ionen in wässriger Lösung ist lediglich bekannt, daß die Solvatmoleküle an Kationen dichter gepackt sind als an Anionen. Dies dürfte auch für andere Lösungsmittel gelten.

In 3.2.6 wird ein Verfahren beschrieben, um aus r_{St}^* mit Hilfe des korrigierten Molvolumens des Lösungsmittels überschlägige Werte der Solvatationszahl zu ermitteln. Bei diesen Zahlen handelt es sich um reine Rechengrößen, die nur dazu dienen sollen, die Solvatation der einzelnen Ionen untereinander und in den verschiedenen Lösungsmitteln zu vergleichen sowie einen Vergleich zu den Quellungszahlen der Ionenaustauschersalze zu ermöglichen.

..... Einblick in die Ionenstruktur der Lösungsmittel.
Überblick über die Ionensolvatation

3.4.4.1 Lösungsmittel mit komplizierter, dreidimensionaler Eigenstruktur - Gruppe 1

Hierzu gehören Wasser, Formamid, Acetamid; mit Einschränkung vielleicht noch Ameisensäure, N-Methylformamid und N-Methylacetamid. Die Eigenstruktur der drei letzteren Lösungsmittel ist vermutlich mehr zweidimensional entwickelt.

Kationen wie Anionen, besonders kleine, wirken auf die Struktur dieser Lösungsmittel stark strukturzerstörend, d. h. Kationen wie Anionen werden, mit zunehmender Ionengröße, von sehr gut bis mäßig solvatisiert. Es gibt in dieser Gruppe kein Lösungsmittel, welches nur Kationen solvatisiert.

3.4.4.2 Lösungsmittel, die längere Ketten oder größere Ringe bilden - Gruppe 2

Hierzu gehören

- a) protonische Lösungsmittel: Alkohole, Amine und
- b) alle aprotischen Lösungsmittel mit höherer Viskosität und höherem Siedepunkt: DMF, DMAc, DMSO, PC, TMSO₂, HMPT usw.

Diese Lösungsmittel solvatisieren Kationen stark, Anionen schwach. Die Solvatation von Anionen ist genau umgekehrt wie bei den Lösungsmitteln der Wassergruppe; kleine harte Anionen werden nicht, große weiche merklich solvatisiert. Die Lösungsmittel der Alkoholgruppe stellen den Übergang zu den Lösungsmitteln der Gruppe 1 dar.

Allen Lösungsmitteln der Gruppe 2 ist gemeinsam, daß der Entropiegewinn beim Lösen eines Elektrolyten nicht mehr sehr groß ist (durch die schlechte Solvatation der Anionen). Obwohl diese Lösungsmittel sich ausgezeichnet zum Herstellen von Elektrolytlösungen eignen, sind sie aus o.a. Grund nicht mehr fähig, stärkere Quellungen an höhervernetzten Austauschern hervorzurufen. Man verwendet deshalb zum Arbeiten in solchen Lösungsmitteln zweckmäßigerweise niedervernetzte Ionenaustauscher.

3.4.4.3 Flüchtige aprotonische Lösungsmittel, deren Dielektrizitätskonstante noch ausreicht, um ionisierend zu wirken. - Gruppe 3
Hierzu gehören Aceton, Acetonitril, Nitromethan und Nitrobenzol.

Es werden Kationen wie Anionen solvatisiert, doch sind die auftretenden Kräfte recht schwach. Es besteht eine starke Tendenz zum Lösen von Salzen unter Bildung von Ionenpaaren und Tripelionen. Die Eigenstruktur der Lösungsmittel ist gewöhnlich ein Kopf-Schwanz-Dimeres. Die Nitroverbindungen solvatisieren bevorzugt Anionen.

Trotz der Tendenz zur Ionenpaarbildung sind diese Lösungsmittel zum Arbeiten am Austauscher geeignet; es tritt auch stets (schwache) Quellung der Austauscher ein. Worauf die ionisierende Kraft dieser Lösungsmittel zurückzuführen ist, ist noch völlig ungeklärt. Aus der Eigenstruktur der reinen Phase ist sie nicht ableitbar.

Alle Lösungsmittel der Gruppe 3 sind weich und lösen bzw. solvatisieren bevorzugt weiche Ionen, beispielsweise Ag^+ .

3.4.5 Spezielle Erscheinungen bei der Solvatation von Ionen. Der prinzipielle Unterschied zwischen Kationen- und Anionensolvat.

Sämtliche zur Untersuchung der Solvathülle gelöster Ionen angewandten Untersuchungsmethoden (Elektrostriktion, Entropieänderung, Relaxation, Röntgenanalyse) haben ergeben, daß, auch bei gleicher Solvatationszahl, die Solvathülle um Kationen und Anionen ganz verschieden gebaut sind.

Die Solvathülle eines Kations ist immer wohlgeordnet. Besonders in der ersten Solvatschale sind die Dipole der Lösungsmittelmoleküle stets so auf das solvatisierte Kation gerichtet, daß das negative Ende auf das Ion zeigt. Der Aufbau der Solvathülle ist also kugelsymmetrisch. Hieraus lassen sich sogleich zwei Aussagen ableiten:

- 1.) Nur Stoffe, deren Dipolmoleküle am negativen Pol nicht abgeschirmt sind, sind gute Kationensolvatoren.
- 2.) Durch die Entstehung einer hochgeordneten Struktur tritt bei Kationensolvatation eine Entropieabnahme ein, die in der Regel größer ist als der Entropiegewinn durch Zerstörung der Lösungsmittelstruktur.

Im Gegensatz zur Solvathülle des Kations ist die Solvathülle des Anions ungeordnet; sie ist also nicht kugelsymmetrisch. Eine Solvatation von Anionen führt also immer zu einem Entropiegewinn; sie ist deshalb für die ionogene Lösung von Salzen von ganz besonderer Wichtigkeit. Enthalpie- und Entropieverhältnisse beim Lösen von Salzen sind also säuberlich zu unterscheiden; die in der Regel negativen Werte von ΔH der Kationensolvatation sind ohne Bedeutung für den Lösevorgang.

Die viel verwaschene Struktur des solvatisierten Anions erschwert die Aufstellung von Solvatationszahlen sehr. Hierzu kommt noch folgender weitere Effekt: die ionisierenden Flüssigkeiten weisen eine Lockerstruktur mit Hohlräumen auf. Anionen, die zu diesen Hohlräumen in einem bestimmten Größenverhältnis stehen, können nun die Eigenstruktur des Lösungsmittels stark stören, ohne daß echte Solvatation eintritt. Der Entropiegewinn durch das Anion tritt also ohne Solvatation ein. Das bekannteste Beispiel für dieses Verhalten ist

das der Ionen ClO_3^- und ClO_4^- in Wasser. Bei Nichtbeachtung dieses Phänomens ergeben sich unsinnig hohe Hydratationszahlen.

Literatur zur Solvatstruktur: /7/, /40/, /45/, /52/, /53/, /55/.

3.4.6 Wasserstoffbrücken in Lösungen. Beziehung zur Basizität und Weichheit der Lösungsmittel.

Donatoren von Wasserstoffbrücken sind nur die protonischen Lösungsmittel. Acceptoren von Wasserstoffbrücken sind ebenfalls die protonischen Lösungsmittel, aber auch alle aprotischen Lösungsmittel, welche Elektronendonatoren, also Brønsted-Basen sind.

Während die Donatorstärken der Wasserstoffbrückendonatoren etwa gleich sind, sind die Stärken der Acceptoren naturgemäß verschieden. Faßt man die Bildung einer Wasserstoffbrücke als eine Säure-Basen-Reaktion auf, so ist der Wasserstoff des Donors eine harte Säure, reagiert also bevorzugt mit harten Basen. Für die Angabe der Acceptorstärke eignet sich dann die Angabe der Basizität besser als die Angabe der Donizität (s. 3.3.10). Ein starker Wasserstoffbrückenacceptor ist beispielsweise DMSO, ein mittlerer H_2O , ein recht schwacher AN.

Ionen und Wasserstoffbrücken:

Kleine, harte Anionen wie F^- , Cl^- und OH^- sind starke H-Brückenacceptoren. In homologen Reihen von Ionen werden mit zunehmender Größe und Weichheit der Ionen die Wasserstoffbrücken immer schwächer; für die Halogenide ergibt sich die Reihe der Bindungsstärken zu $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Hiermit ist bei Anionen auch die Reihe von Stärke und Größe der Solvation durch protonische Lösungsmittel bestimmt.

... Beziehung zwischen der Härte und Weichheit von Lösungsmittel. Das Konzept der harten und weichen Säuren und Basen von Pearson.

Nach dem HSAB-Konzept von Pearson gibt es harte und weiche Säuren und Basen. Harte Säuren, z. B. H^+ , Li^+ , H_2O , H-Brückendonatoren, reagieren bevorzugt mit harten Basen, z. B. OH^- , F^- , H_2O . Weiche Säuren, z. B. Ag^+ , J_2 , Chinone, Polynitrover-

verbindungen, reagieren bevorzugt mit weichen Basen, z. B. Br^- , J^- , RS^- , Verbindungen mit Doppelbindungen. Die Weichheit steht in Beziehung zur Polarisierbarkeit der Moleküle und Ionen, ist aber nicht mit ihr identisch.

Während die Radien der solvatisierten Ionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln recht gut bekannt sind (3.2.3), bestehen für die Solvatationszahlen der Ionen noch größere Unsicherheiten als für die Hydratationszahlen. Bekannt ist bisher folgendes: Die Solvatationszahlen der Ionen in Methanol und Wasser sind etwa gleich. Die in Formamid sind etwas kleiner, jedoch sind in diesem Lösungsmittel Solvatvolumen und Bindungskräfte größer als in Wasser; /62/. Die Solvation in aprotischen Lösungsmitteln unterscheidet sich wesentlich von der Solvation in protonischen Lösungsmitteln; /63/, /65/.

Allgemein gesehen fällt die Größe der Kationensolvation in folgender Reihenfolge ab:

$\text{DMSO} = \text{DMAC} > \text{DMF} > \text{PC} > \text{H}_2\text{O} > \text{Formamid} > \text{TMSO}_2 = \text{Aceton}$
 $> \text{CH}_3\text{OH} > \text{AN} = \text{Nitromethan}$
(s. auch in 3.3.10 die Reihe der Basizität der Lösungsmittel).

Diese Reihe gilt für Kationen allgemein; sie berücksichtigt nicht, daß im Gegensatz zu protonischen Lösungsmitteln die Solvatationszahl in aprotischen Lösungsmitteln mit wachsender Größe des Kations zunimmt.

Durch die größere Weichheit der aprotischen Lösungsmittel treten weitere Sonderfälle auf. So ist beispielsweise die Bindung zwischen der weicheren Base Acetonitril und dem weichen Ag^+ -Ion besonders stark, was sich bei den Gleichgewichtsversuchen am Austausch auch herausstellte.

Untersucht man die Wasserverdrängung aus der Hydrathülle des Kations, so erhält man folgende Reihe der Verdrängungskraft:

$\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{DMAC} > \text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{Aceton} > \text{AN}$

Die Reihenfolge ist also fast die gleiche wie bei der Größe der Kationensolvation; /66/.

Die durch Wasserstoffbrückenbildung verursachte Solvation der Anionen wurde schon in 3.4.6 beschrieben. Nach A. J. Par-

ker gilt für den Solvatationsgrad



Die Schwierigkeiten der Einordnung von ClO_4^- sind in 3.4.3 beschrieben. ClO_4^- muß jedenfalls weit rechts in der Reihe stehen.

In aprotonischen Lösungsmitteln sind die Anionen prinzipiell viel schwächer solvatisiert als in protonischen Lösungsmitteln. OH^- , F^- , evtl. Cl^- sind in aprotonischen Lösungsmitteln nackt. Die Löslichkeit von Salzen dieser Ionen in aprotonischen Lösungsmitteln ist deshalb auch gering. Mit zunehmender Größe und Weichheit der Ionen nimmt der Solvatationsgrad zu, doch werden auch von großen, weichen Ionen in weichen Lösungsmitteln keine allzu großen Solvatzahlen erreicht; /63/, /65/.

Der gequollene Ionenaustauscher

Unterschiede zwischen einer stark verdünnten und einer konzentrierten Lösung eines ihm ähnlichen Salzes.

Die Unterschiede zwischen einer stark verdünnten und einer konzentrierten Lösung eines Salzes sind bekanntlich groß. Während man die verdünnte Lösung am besten als homogenes Medium mit den Eigenschaften des reinen Lösungsmittels ansieht, in dem statistisch verteilt Ionen sich befinden, die lediglich ihre nahe Umgebung durch Solvatbildung oder Einwirkung auf die Struktur des Lösungsmittel verändern, /7/, /40/, ist der Aufbau einer konzentrierten Lösung ganz anders. In konzentrierten Lösungen stehen alle Lösungsmittelmoleküle mit Ionen in Wechselwirkung. Ist die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels hoch, so ist die Ionenpaarbildung von 1-1 Elektrolyten in konzentrierter Lösung nicht nennenswert. Im Lösungsmittel geringerer Dielektrizitätskonstante sind auch 1-1 Elektrolyte zum Teil stark assoziiert. Die Solvatationszahlen fallen in konzentrierten Lösungen sicher ziemlich stark ab, doch ist hierzu nichts Näheres bekannt.

Besonders interessant ist die Aktivität der einzelnen Ionen, abhängig von ihrer Konzentration. Man würde erwarten, daß die

Aktivität von 1 für $C = 0$ monoton bis zur Sättigung bis auf Werte um 0,2 fallen würde. Tatsächlich beobachtet man teilweise, beispielsweise bei Salzsäure, gekrümmte Kurven des Aktivitätskoeffizienten, dessen Wert ein Minimum durchläuft und bei hohen Konzentrationen wieder ansteigt. Für die als Beispiel gewählte Salzsäure sind die Werte des Aktivitätskoeffizienten ab zweimolarer Lösung größer als eins; sie können sehr groß werden; /8/. Theoretische Ansätze, aus denen man für einzelne Ionen oder Salze je nach Art des Salzes, des Lösungsmittels und der Konzentration den Aktivitätskoeffizienten errechnen könnte, gibt es bisher nicht.

Ein gequollener Austauscher steht im Mengenverhältnis von Ionen und Lösungsmittel konzentrierten Lösungen nah, weist aber daneben einige, von der Lösung ganz verschiedene Eigenschaften auf. Die Voraussetzung für den nachfolgend durchgeführten Vergleich sei starke Quellung des Austauschers. Zunächst hat die Austauscherphase aufgrund der niederen Dielektrizitätskonstante der Austauschermatrix eine niedrigere Dielektrizitätskonstante als die konzentrierte Lösung. Obendrein müssen durch den Bau des Austauschers in der Austauscherphase noch größere Inhomogenitäten der "Mikro-Dielektrizitätskonstante" auftreten als in Lösungen. Hierüber ist jedoch weniger bekannt als über die "Mikro-DK" in Lösungen; /40/. Die Ankergruppen des Austauschers sind regelmäßig verteilt; hiermit ist bereits die Verteilung einer Ionenart in der Austauscherphase besser als statistisch. Nimmt man (für einen nichtporösen Austauscher) an, das Quellmittel befände sich in Mikrokavernen um die funktionellen Gruppen, so findet an der Haftstelle der Ankergruppen eine sprunghafte Änderung der Stoffzusammensetzung und damit aller Eigenschaften der Phase statt. Im begrenzten Raum der Kavernen befinden sich das Lösungsmittel und die Gegenionen. Es ist vernünftig, anzunehmen, daß die Gegenionen und Solvatmoleküle in diesem Raum auch besser als statistisch verteilt sind. Dies würde auch in einem stark gequollenen Austauscher praktisch quantitative Ionenpaarbildung vortäuschen, ohne daß es sich um Ionenpaarbildung im Sinne einer reinen Lösung handelt. Auskunft über den wahren Grad und die Art der Ionenpaarbildung im Austauscher kann nur

die Spektroskopie geben;/36/. Aus oben Gesagtem sieht man, daß Vergleiche zwischen gequollenem Austauscher und konzentrierter Lösung sinnlos sind. Die gequollene Austauscherphase stellt weder einen Feststoff noch eine Flüssigkeit dar, sondern ein System mit neuen, eigentümlichen Zügen.

3.5.2 Die Aktivität von Ionen in Ionenaustauschern

Die mittleren Aktivitäten der Ionen in Austauschern sind unbekannt, doch hat G. Dickel ein Verfahren angegeben, um sie zu berechnen;/20/. Sollte es jemals gelingen, die Einzelaktivitäten in der Austauscherphase zu ermitteln, so wäre dies von großer Bedeutung; die Aktivität der Ankergruppenionen muß nämlich erheblich von der Aktivität gelöster Ionen abweichen. Hier ergäbe sich vielleicht ein Weg zur Konstruktion neuartiger Ionenaustauscher.

Im Zusammenhang mit der Aktivität der Ionen im Austauscher ist der Befund merkwürdig, daß man beim Vergleich der Selektivitätsreihen eines nichtporösen und eines hochporösen Austauschers gleichen Typs, also etwa des S 100 mit dem SP 100, stets zu gleichen Selektivitätsreihen kommt. Auch die Größe der Einzelwerte des Selektivitätskoeffizienten stimmt bei nichtporösen wie hochporösen Austauschern gut überein. Dies scheint für alle Lösungsmittel zu gelten. Man muß hieraus entnehmen, daß die Aktivitäten von Ionen in hochporösen Austauschern keine anderen Werte haben als in nichtporösen.

Der Zustand der Ionen im gequollenen Austauscher

Die handelsüblichen, am meisten bewährten Ionenaustauscher sind meist Derivate des Polystyrols. Bei der Einführung der Ankergruppen werden die an der Polymerenkette hängenden Benzolringe gewöhnlich in para-Stellung substituiert. Im gequollenen Austauscher bilden sich Mikrokavernen, welche die Ankergruppen, die Gegenionen und das Quellmittel enthalten. Der Aufbau des gequollenen Austauschers wurde in 3.5.1 kurz erläutert.

Die an Ionenaustauschern für verschiedene Gegenionen auftretenden Trenneffekte werden in der Literatur im allgemeinen auf eine unterschiedlich starke Ionenpaarbildung der einzel-

nen Gegenionen mit den Ankergruppen des Austauschers zurückgeführt. Experimentelle Anhaltspunkte für diese Ansicht fehlen. Bekannt ist nur, wie sich der Vernetzungsgrad des Austauschers auf die Selektivität auswirkt (in Wasser).

Aufgrund der im Austauscher herrschenden Verhältnisse (niedere Dielektrizitätskonstante, große Nähe der Ionen) kann man annehmen, daß in der Austauscherphase alle Ionen zu Ionenpaaren vereinigt sind. Läßt man Spezialfälle wie die Bildung der undissoziierten COOH-Gruppe des schwach sauren Kationenaustauschers in der H^+ -Form außer acht, so ergeben sich vier mögliche Fälle der Ionenpaarbildung:

- 1.) unsolvatisiertes Ionenpaar
- 2.) Ionenpaar mit gemeinsamer Solvatschale
- 3.) Ionenpaar aus einem nackten und einem solvatisierten Ion
- 4.) beide Ionen sind solvatisiert

Für Ionenaustauscher ergibt sich zu 3.) die Zusatzfrage, ob überhaupt die Möglichkeit besteht, daß einem nackten Ankerion ein solvatisiertes Gegenion gegenübersteht bzw. wenn das Ankerion nackt ist, das Gegenion unabhängig hiervon solvatisiert werden kann. Dieses Problem hängt auch mit der alten Streitfrage zusammen, ob Solvensmoleküle in Ionenpaaren gleichzeitig an beide Ionen gebunden sein können, also zur Solvatzahl beider Ionen zu rechnen sind. Bjerrum hat diese Möglichkeit verneint, die neuere Literatur bejaht sie. Neuere Untersuchungen haben zusätzlich zum Begriff der "Penetration der Solvatschale" eines Ions geführt.

Daß der Austauscher inhomogen ist und (in noch größerem Maß als eine Flüssigkeit mit Ionenpaaren?) Ionenpaare verschiedenen Typs enthält, war zu erwarten und ist durch kleine sowie gebrochene Solvatzahlen bewiesen. Wie weit diese Inhomogenität geht, wäre durch kinetische und spektroskopische Messungen zu untersuchen.

Der q-Wert

Nach Bjerrum gilt für die Assoziation der Elektrolyte

$$q = \frac{z_1 z_j e_0^2}{2 \epsilon kT}$$

Hierin sind: z_1 und z_j die Wertigkeiten der Ionen,

ϵ

die Elementarladung

die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, in dem der Elektrolyt gelöst ist

Nach der Theorie von Bjerrum nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Ions entgegengesetzten Ladungssinnes nicht linear mit dem Abstand vom betrachteten Ion zu, sondern sie durchläuft, abhängig von der Wertigkeit der Ionen und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, einen Minimalwert. Diese Zahlengröße ist der q -Wert nach Bjerrum. Für 1-1 Elektrolyte in Wasser ist $q = 3,57 \text{ \AA}$. Gegenionen, deren Abstand vom betrachteten Ion $< q$ ist, sind nach Bjerrum mit diesem zu einem Ionenpaar assoziiert. Für die von uns verwendeten Lösungsmittel ist infolge kleinerer Dielektrizitätskonstanten q erheblich größer als $q(\text{H}_2\text{O})$. Schon aus diesem Grund müssen in der Austauschphase bei stärkerer Vernetzung fast alle Austauschersalze in fast allen Lösungsmitteln quantitativ als Ionenpaar vorliegen. Hinzu kommt, daß die Dielektrizitätskonstante der gequollenen Austauschphase viel kleiner ist als die Dielektrizitätskonstante einer gleichkonzentrierten Lösung im reinen Lösungsmittel. Die q -Werte müssen also noch beträchtlich größer werden. Hierbei ist allerdings anzumerken, daß sich die (statistisch besser geordnete) Austauschphase nicht mit einer flüssigen Elektrolytlösung vergleichen läßt. Wir verzichten deshalb auf Rechenbeispiele. Zum q -Wert ist noch zu sagen, daß empirisch eine Beziehung zwischen der Größe des q -Wertes und der Vernetzung des optimal zu Trennungen im jeweiligen Lösungsmittel geeigneten Austauschers bestehen muß. Je größer der q -Wert eines Lösungsmittels ist, desto geringer muß die Vernetzung des optimalen Austauschers sein. Man befindet sich dann in dem Bereich, in dem der Austauscher am stärksten differenziert. Zu starke oder zu schwache Vernetzung führt zu Nivellierungseffekten, weil entweder alle Austauschersalze als Ionenpaare oder als "freie" Ionen vorliegen. Interessant ist, daß sich in Wasser für optimal vernetzte Kationenaustauscher höhere Vernetzungen ergaben als für optimal vernetzte Anionenaustauscher. Hieraus ist zu schließen, daß sich die Bjerrumschen Assoziationsvorstellungen nur schlecht auf Austauscher-

phasen anwenden lassen. Der q-Wert ist ebenso ein Mittelwert wie ein mittlerer Aktivitätskoeffizient. Er setzt freie Beweglichkeit beider Ionenarten voraus. Für nichtwässrige Lösungsmittel ist ebenso wie für Wasser eine Aufspaltung des Optimalwertes der Vernetzung für Kationen- und Anionenaustauscher zu erwarten.

Abschließend seien noch die q-Werte der zu den Versuchen verwendeten Lösungsmittel für 1-1 Elektrolyte aufgeführt.

Lösungsmittel	F	H ₂ O	PC	DMSC	TMSC ₂	DMac
q-Wert in Å	2,56	3,57	4,30	5,83	6,14	7,41

Lösungsmittel	DMF	AN	CH ₃ CH	Aceton	CH ₂ Cl ₂
q-Wert in Å	7,63	7,63	9,54	13,57	28,6

Diese Werte sind für fast alle gequollenen Austauscher größer als der Durchmesser der Mikroporen, die Gegenionen und Lösungsmittel enthalten.

3.5.4 Der Zustand des Lösungsmittels im gequollenen Austauscher

3.5.4.1 Nichtporöse Austauscher

Das im gequollenen Austauscher vorhandene Lösungsmittel kann sich in einem der folgenden Zustände befinden:

- 1.) Es ist Kationensolvat,
- 2.) es ist Anionensolvat,
- 3.) es ist in der Solvatschale um Ionenpaare,
- 4.) es ist freies Lösungsmittel.

Durch Quellungs- und Gleichgewichtsversuche läßt sich nicht feststellen, zu welcher der ersten drei Kategorien ein Solvensmolekül gehört. Dies ist, falls überhaupt, nur möglich durch Interpretation von Relaxationerscheinungen der Solvensmoleküle. Solche Messungen, beispielsweise mittels Protonenresonanz an freien Polystyrolsulfonsäuren in Wasser oder Alkohol, liegen vor, behandeln aber nur schwächer gequollene Salze; /35/, /36/.

Für nichtporöse Austauscher läßt sich bei nicht zu niedrigem Vernetzungsgrad ein Anteil von freiem Lösungsmittel, also un-

gebundenen Molekülen, aus den im vorigen Artikel erwähnten Gründen mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen.

3.5.4.2 Hochporöse Austauscher

Für einen hochporösen Austauscher gelten völlig andere Überlegungen. Während die nichtporösen Austauscher in trockenem wie in gequollenem Zustand durchsichtig, also optisch homogen sind, ist dies bei hochporösen nur im trockenen Zustand der Fall. Die Salze des nach 3.1.2 gereinigten SP 100 erwiesen sich im trockenen Zustand als fast ebenso durchsichtig wie die des S 100, sind also nicht phasendispers. Bringt man diese Salze jedoch in ein Lösungsmittel, das sie stärker anquillt, so werden sie innerhalb von Minuten opak. Es liegt dann ein phasendisperses System vor, welches den Rayleigh-Effekt zeigt. Da sich poröse und nichtporöse Austauscher bei den Versuchen sonst als gleichartig erwiesen, muß man annehmen, das Lösungsmittel, welches der hochporöse Austauscher mehr aufnimmt als der nichtporöse, sei für die Ausbildung des phasendispersen Systems verantwortlich. Der hochporöse Austauscher besteht dann also

- 1.) aus der Austauschermatrix mit den Mikroporen
- 2.) aus den Makroporen mit freiem Lösungsmittel, das im großen und ganzen in einem Zustand sein dürfte wie das reine Lösungsmittel unter Druck (Binnendruck des Austauschers).

Ein vernetztes Polystyrol ohne funktionelle Gruppen, das potentielle Makroporen enthält, die beim Zusammenbringen des Polymeren mit Wasser und wasserähnlichen Lösungsmitteln vollauflösen, scheint nicht herstellbar zu sein. Hierauf deuten auch die Quellungsversuche (Näheres in Abschn. 4), bei denen nur stärkere Quellung zur Ausbildung eines phasendispersen Systems führte. Man muß annehmen, daß die Makroporen mit den Mikroporen in einem räumlichen Zusammenhang stehen, jedoch nicht mit ihnen identisch sind.

Zur Frage des freien Lösungsmittels sei noch folgende Überlegung angeführt:

Der stark gequollene Austauscher S 100 H^+ enthält 10,6 mol/val Wasser. Eine wässrige Salzsäure gleicher Konzentration (5,06n) enthält aber auf einen Teil HCl 40 Teile H_2O . Da alle Versuche

für wässrige Salzsäure Solvatzahlen von mindestens 11 ergeben, dürfte in der wässrigen Lösung noch freies Lösungsmittel vorliegen. Zum Vorliegen freien Wassers in der Sulfonsäure müßte dagegen die SO_3^- -Gruppe unhydratisiert sein, was nicht der Fall ist.

Die Quellungsversuche

4.1 Die Durchführung der Versuche

4.1.1 Das Verfahren

Alle Versuche wurden in Gläsern mit Polyäthylendeckeln durchgeführt, welche, nach Lösungsmitteln getrennt, in Exsikkatoren über Kieselgel aufbewahrt wurden. Gefäße mit Polyäthylendeckel sind innerhalb einer Druckdifferenz von mindestens 200 mm gasdicht.

Bei den Quellungsversuchen wurde der Austauscher in etwa der 10fachen Gewichtsmenge Lösungsmittel mindestens zwei Tage gequollen, dann mittels der Quellflüssigkeit rasch auf eine Nutsche überführt, abgesaugt, so rasch wie möglich in ein trockenes Glas mit Polyäthylendeckel verbracht und gewogen. Da Flüchtigkeit und Viskosität der Lösungsmittel sehr verschieden sind, muß man sich vor Fehlern beim Absaugen hüten, besonders vor Verlusten an flüchtigem Quellmittel. Bei Hellerwerden der obersten Austauscherkörner wurde das Absaugen beendet. Das Hellerwerden der Körner wird durch Zerreißen des Flüssigkeitsfilmes an der Kornoberfläche verursacht; der Austauscher soll eben freifließend sein.

4.1.2 Die chemische Beständigkeit der verwendeten Austauscher

In keinem der durchgeführten Versuche wurde der Austauscher vom Lösungsmittel zerstört. Lediglich bei Quellung von M500Cl^- in protonischen Lösungsmitteln wurde Zersplitterung von Austauscherkörnern beobachtet, die vermutlich bei vorsichtiger Quellung zu vermeiden gewesen wäre. Die Beständigkeit der Austauscher in aprotonischen Lösungsmitteln der DMF-Gruppe ist ebenso überraschend wie die geringe Quellung vieler Austauschersalze in diesen Lösungsmitteln. Alle Lösungsmittel der DMF-Gruppe sind nämlich nicht nur fähig, viele Salze - oft in hoher Konzentration - ionogen zu lösen, sondern auch imstande, alle Substanzen der organischen Chemie außer den Paraffinen - ebenfalls oft in hoher Konzentration - zu lösen. Speziell lösen sie auch Polymere wie Polyacrylnitril, für die es sonst keine Lösungsmittel gibt.

Die Erscheinungen in der Austauscherphase sind ganz andersartig. Die Affinität zu der durch die Ankergruppen polar gemachten Polymermatrix ist offensichtlich gering; auch die starke Affinität der DMF-Lösungsmittel zu Alkaliionen reicht nicht aus, eine Quellung des Austauschers hervorzurufen. Obwohl die Lösungsmittel der DMF-Gruppe fast alle mit Wasser und anderen protonischen Lösungsmitteln stufenlos mischbar sind, weichen die Quellungserscheinungen der Austauscher in ihnen stark von denen in Wasser und den übrigen protonischen Lösungsmitteln ab. Auch Benzol und seine Derivate sind in den Lösungsmitteln der DMF-Gruppe gut löslich.

Vermutlich müßten unvernetzte polystyrolsulfonsaure Salze und die entsprechenden quartären Polyammoniumsalze sich in den Lösungsmitteln der DMF-Gruppe in höherer Konzentration ionogen lösen, wobei auch die Solvatationszahlen groß sein sollten. Dies ist jedoch nicht untersucht.

Die Quellungserscheinungen an Kationen- wie an Anionenaustauschern in aprotonischen Lösungsmitteln der DMF-Gruppe sind ein eindrucksvolles Beispiel für die großen prinzipiellen Unterschiede zwischen den Eigenschaften kettenförmiger Polymere in Lösung und den Eigenschaften einer Gelphase bei höherer Vernetzung.

4.1.3 Metastabile Quellungszustände. Ihre Vermeidung durch entsprechende Versuchsführung

Quillt man einen Austauscher in einem Lösungsmittel (1), das er in großen Mengen aufnimmt, beispielsweise Wasser, und ersetzt man dieses vorsichtig durch ein Lösungsmittel (2), so kann der Fall eintreten, daß der Austauscher in einem Zustand starker Quellung bleibt, der durch Zusammengeben des trockenen Austauschers mit dem reinen Quellmittel (2) nie erreicht würde. Es liegt also ein metastabiler Zustand vor. Außerdem wird naturgemäß das stärkere Quellmittel (1) in einem solchen Fall nie ganz entfernt. Nur durch eine Analyse kann festgestellt werden, ob und in welchem Verhältnis das Quellmittel gemischt ist. In fast allen Veröffentlichungen über Quellung von Austauschern in nichtwässrigen Medien wurde mindestens ein Teil der Quellungswerte nach dem oben beschriebenen Verfahren ge-

wonnen; diese Versuche sind also nahezu wertlos. Eine Analyse des Quellmittels scheint zudem in keinem dieser Fälle durchgeführt worden zu sein.

Die einzige Methode zur Gewinnung der wahren Werte ist die Quellung des trockenen Austauschers ohne Vorquellung durch ein besonders wirksames Quellmittel. Bei den durchgeführten Versuchen für die vorliegende Arbeit wurden alle Quellwerte außer denen für die OH^- -Form der Anionenaustauscher (s. 3.1.2) so gewonnen. Da es gelang, fast wasserfreie, unzersetzte Präparate der freien Sulfonsäuren zu gewinnen, konnten auch von diesen die wahren Quellwerte bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Quellungsversuche

Erklärung der in den Tabellen der Tabellen angeführten Werte

Die Ergebnisse der Quellungsversuche sind in nachfolgenden Tabellen mit den dazugehörigen Versuchsbedingungen aufgeführt. Die Abkürzungen für die verwendeten Lösungsmittel finden sich in Abschn. 2. q ist die Quellung des in der linken Spalte der Versuchsbedingungen angeführten Austauschers in mol/val. Δq ist die Quellungsdifferenz zweier sonst gleicher Austauscher, von denen jedoch einer hochporös ist, im gleichen Lösungsmittel. Offenbar stellt diese Differenz das Material in den Makroporen des hochporösen Austauschers dar.

4.2.2 Die Tabellen mit den Quellungsversuchen

4.2.2.1	Quellung von Kationenaustauschern, mit H^+ beladen	S. 60
4.2.2.2	Quellung von Kationenaustauschern, mit K^+ beladen	S. 61
4.2.2.3	Quellung von Kationenaustauschern, mit Li^+ bzw. Na^+ beladen	S. 62
4.2.2.4	Quellung von Anionenaustauschern, mit Cl^- beladen	S. 63
4.2.2.5	Quellung von Anionenaustauschern, mit ClO_4^- beladen	S. 64
4.2.2.6	Quellung von Anionenaustauschern, mit OH^- beladen	S. 65

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse					Bemerkungen	
	Austauscher		Lösungsmittel		Aus-tauscher-menge in g	Lösungsmittel-menge		Quelleung des Austauschers				
	Typ	Beladungs- wert in mval/g	Menge in g in mval	Art		Molekular- gewicht	in g	in mmol	q in mol/val	Δq in mol/val		
												Gegenion
1	S 100	H ⁺	0,3038	1,53	Wasser	18,02	0,5933	0,2895	16,06	10,60	8,36	
2	SP 100	H ⁺	0,2834	1,429			0,7717	0,4983	27,1	18,96		
3	S 100	H ⁺	0,2828	1,425	Methanol	32,04	0,4452	0,1624	5,07	3,56	3,83	
4	SP 100	H ⁺	0,2249	1,133			0,4934	0,2685	8,38	7,39		
5	S 100	H ⁺	0,2717	1,368	Formamid	45,04	0,5480	0,2763	6,135	4,485	4,315	
6	SP 100	H ⁺	0,2843	1,433			0,6524	0,5681	12,62	8,80		
7	S 100	H ⁺	0,3789	1,909	AN	41,05	0,5109	0,1320	3,218	1,68	1,15	
8	SP 100	H ⁺	0,3734	1,862			0,5923	0,2189	5,33	2,83		
9	S 100	H ⁺	0,3227	1,626	Azeton	50,08	0,4961	0,1734	2,99	1,835	1,855	1)
10	SP 100	H ⁺	0,2474	1,247			0,5148	0,2674	4,60	3,69		
11	S 100	H ⁺	0,3610	1,819	DMSO	78,13	0,7151	0,3541	4,53	2,49	2,01	
12	SP 100	H ⁺	0,2362	1,190			0,6544	0,4182	5,35	4,50		
13	S 100	H ⁺	0,3006	1,515	DMF	73,10	0,5227	0,2221	3,04	2,01	1,62	
14	SP 100	H ⁺	0,2120	1,068			0,4959	0,2839	3,88	3,63		
15	S 100	H ⁺	0,3403	1,715	DMAc	87,13	0,3681	0,2278	0,32	0,19	0,30	
16	SP 100	H ⁺	0,2348	1,183			0,2849	0,0501	0,58	0,49		
17	S 100	H ⁺	0,2551	1,286	Pc	102,09	0,2902	0,0351	0,34	0,26	2,48	
18	SP 100	H ⁺	0,2599	1,309			0,6264	0,3665	3,59	2,74		
19	S 100	H ⁺	0,3226	1,877	TM SO ₂	120,17	0,4600	0,0874	0,73	0,39	2,37	
20	SP 100	H ⁺	0,2337	1,177			0,6240	0,3903	3,25	2,76		
21	S 100	H ⁺	0,3736	1,883	Dichlormethan	84,93	0,4505	0,0796	0,91	0,48	0,44	
22	SP 100	H ⁺	0,2639	1,330			0,3677	0,1038	1,22	0,92		

Der eingewogen „trockene“ Austauscher S 100 H⁺ enthält ebenso wie SP 100 H⁺ noch 0,1 mol/val Wasser. Bei Quellung in Wasser wurde dies der Quellung zugezählt, in anderen Lösungsmitteln nicht berücksichtigt.¹⁾ Kondensation des Azetons am Austauscher.

4.2.2.1 Quellung von Kationenaustauschern, mit H⁺ beladen.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen						Versuchsergebnisse						Bemerkungen
	Typ	Austauscher		Lösungsmittel		Aus-tauscher-menge gequollen	Lösungsmittel-menge		Quellung des Austauschers				
		Gegenion	Beladungs-wert in mval/g	Menge in g	in mval		Art	Molekular-gewicht	in g	in mmol	q in mol/mol	Δq in mol/mol	
23	S 100	K ⁺	1,0000	4,260	Wasser	18,02	1,5930	0,5930	32,90	7,72	9,22		
24	SP 100	K ⁺	2,6655	11,35			6,1324	3,4669	192,3	16,94			
25	S 100	K ⁺	1,2378	5,27	Methanol	32,04	1,5998	0,3620	11,30	2,14	-0,07		
26	SP 100	K ⁺	1,3303	5,67			1,7057	0,3754	11,72	2,07			
27	S 100	K ⁺	1,1160	4,75	Formamid	45,04	1,8408	0,7248	16,10	3,39	4,46 _s		
28	SP 100	K ⁺	1,7417	7,42			4,3658	2,6244	58,28	7,85 _s			
29	S 100	K ⁺	1,0000	4,260	AN	41,05	1,0138	0,0138	0,34	0,08	0,22		
30	SP 100	K ⁺	1,5435	6,495			1,6237	0,0802	1,95	0,30			
31	SP 100	K ⁺	0,5321	2,266	Azeton	58,08	0,5773	0,0452	0,78	0,34	-		
32	S 100	K ⁺	1,0000	4,260	DMSO	78,13	1,0737	0,0737	0,94	0,22	-0,06		
33	SP 100	K ⁺	0,3600	1,534			0,3790	0,0190	0,24	0,16			
34	S 100	K ⁺	1,0000	4,260	DMF	73,10	1,0456	0,0456	0,62	0,15	-0,02 _s		
35	SP 100	K ⁺	1,2084	5,15			1,2553	0,0469	0,64	0,12 _s			
36	SP 100	K ⁺	0,4062	1,73	DMF	73,10	0,4258	0,0196	0,27	0,15 _s	-	1)	
37	SP 100	K ⁺	0,3590	1,529	P _c	102,09	0,3848	0,0258	0,25	0,16 _s	-		
38	SP 100	K ⁺	0,2666	1,135	TM SO ₂	120,17	0,2909	0,0243	0,20	0,18	-		
39	SP 100	K ⁺	0,4917	2,094	Dichlormethan	84,93	0,5063	0,0146	0,17	0,08	-		
40	S 100	K ⁺	0,2430	1,035			0,2544	0,0114	0,19	0,18	0,03		
41	SP 100	K ⁺	0,3148	1,340	Nitromethan	61,04	0,3320	0,0172	0,28	0,21			

1) 1 Woche auf +100 °C gehalten

4.2.2.2 Quellung von Kationenaustauschern, mit K⁺ beladen.

Versuch Nr.		Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse					Bemerkungen	
		Austauscher		Menge		Lösungsmittel		Aus-tauscher-menge gequollen in g	Lösungsmittel-menge in mmol		Quellung des Austauschers q in ml/val		
Typ	Gegenion	Beladungs- wert in mval/g	in g	in mval	Art	Molekular- gewicht	in g	in mmol	q in ml/val	in mmol	q in ml/val		
42	S 100	Li ⁺	1,0000	4,94	Wasser	18,02	1,8212	45,56	10,69	193,2			
43	S 100	Li ⁺	4,94	1,0000	AN	41,05	1,0167	0,41	0,08	4,2			
44	S 100	Li ⁺		1,0000	DMSO	78,13	1,0448	0,57	0,12	8,6			
45	S 100	Li ⁺		1,0000	DMF	73,10	1,0375	0,51	0,10	7,7			
46	S 100	Na ⁺		1,0000	4,57s	Wasser	18,02	1,7386	40,99	8,69	157,0		
47	S 100	Na ⁺	4,57s	1,0000	4,57s	AN	41,05	1,0156	0,38	0,08	4,2		
48	S 100	Na ⁺		1,0000	4,57s	DMSO	78,13	1,0601	0,77	0,17	12,2		
49	S 100	Na ⁺		1,0000	4,57s	DMF	73,10	1,0410	0,56	0,12	9,3		

4.2.2.3 Quellung von Kationenaustauschern, mit Li⁺ bzw. Na⁺ beladen.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen				Versuchsergebnisse					Bemerkungen
	Typ	Austauscher		Menge	Lösungsmittel		Auslösungsmenge	Lösungsmittelmenge		Quelle des Austauschers
		gegen	in		Art	Molekulargewicht		in g	in mmol	
50	M 500	Cl ⁻	4,24	0,2039	Wasser	18,02	0,3826	0,1787	9,91	11,47
51	MP 500	Cl ⁻	4,19	1,2198			3,1812	1,9614	108,80	
52	M 500	Cl ⁻	4,24	0,2661	Methanol	32,04	0,4541	0,1880	5,87	5,20
53	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,7958			1,7905	0,9947	31,04	
54	M 500	Cl ⁻	4,24	0,0931	Formamid	45,04	0,2063	0,1132	2,51	6,37
55	MP 500	Cl ⁻	4,19	1,0764			3,3757	2,2993	51,02	
56	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1732	AN	41,05	0,2239	0,0507	1,23 ³	1,68
57	MP 500	Cl ⁻	4,19	1,1119			1,3669	0,2550	6,21	
58	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1231	Azeton	58,08	0,1356	0,0125	0,21 ³	0,41
59	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,3200			0,3409	0,0209	0,36	
60	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1112	DMSO	78,13	0,1181	0,0069	0,09	0,19
61	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2020			0,3842	0,1822	2,33	
62	M 500	Cl ⁻	4,24	0,0967	DMF	73,10	0,1085	0,0119	0,16	0,40
63	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,9008			1,0437	0,1429	1,98	
64	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1352	Pc	102,09	0,1640	0,0288	0,28	0,49
65	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1333			0,1550	0,0217	0,21	
66	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1732	TM SO ₂	120,17	0,1898	0,0166	0,14	0,19
67	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1692			0,1980	0,0298	0,25	
68	M 500	Cl ⁻	4,24	0,2110	Dichlormethan	84,94	0,2929	0,8195	0,96	1,08
69	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,3434			0,4688	0,1484	1,75	
70	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1867	Nitromethan	61,04	0,2618	0,0751	1,23	1,57
71	M 500	Cl ⁻	4,24	0,3896			0,5065	0,1169	2,85	
72	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2664	AN	41,05	0,3339	0,0675	1,64	-0,25 ⁴⁾

1) etwas Austauscher zersplittet

2) Austauscher zersplittet

3) Austauscher stark zersplittet

4) Azetonitril mit Calciumhydrid getrocknet

4.2.2.4 Quellung von Anionenaustauschern, mit Cl⁻ beladen.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen					Lösungsmittel					Versuchsergebnisse					Bemerkungen
	Austauscher		Menge		Art	Molekular- gewicht	Aus- tauscher- menge gequollen	Lösungsmittel-			Quellung des					
								in g	in ml	in mmol	q in mol/val	Δq in mol/val				
													Beladungs- wert	Gegenion		
	Typ	in mval/g	in g	in mval			in g	in ml	in mmol	q in mol/val	Δq in mol/val					
73	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1507	0,503	Wasser	0,1706	0,0199	1,10	2,20	2,60					
74	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1634	0,540		0,2101	0,0467	2,59	4,80						
75	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1994	0,685	Methanol	0,2516	0,0522	1,63	2,45	-0,30					
76	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,4946	1,633		0,6070	0,1124	3,51	2,15						
77	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1913	0,632	Formamid	0,2388	0,0475	1,48	2,35	(-0,10)					
78	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,2004	0,668		0,3172	0,1168	2,59	3,88						
79	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2091	0,691	AN	0,4573	0,2482	5,51	7,98	4,10					
80	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1940	0,647		0,2919	0,0979	2,39	3,69						
81	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2280	0,753	Azeton	0,3494	0,1214	2,96	3,93	0,24					
82	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1639	0,546		0,2083	0,0444	0,764	1,40						
83	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,3026	1,000	DMSO	0,4452	0,1426	2,405	2,405	1,005					
84	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,2443	0,815		0,4461	0,2018	2,58	3,17						
85	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1905	0,629	DMF	0,4711	0,2806	3,59	5,70	2,53					
86	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1977	0,659		0,3207	0,1230	1,68	2,55						
87	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1184	0,391	Pc	0,2577	0,1393	1,91	4,87	2,32					
88	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,1593	0,531		0,2540	0,0947	0,93	1,75						
89	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2133	0,705	TM SO ₂	0,5456	0,3323	3,25	4,62	2,87					
90	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,2409	0,803		0,3311	0,2740	0,27	0,34						
91	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1415	0,468	Dichlormethan	0,1595	0,0180	0,15	0,32	-0,02					
92	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,4081	1,361		0,5543	0,1462	1,72	1,27						
93	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2098	0,693	Nitromethan	0,2796	0,0696	0,82	1,20	-0,07					
94	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2342	0,774		0,4468	0,2126	3,48	4,50						
95	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1416	0,468	Diäthyläther	0,1439	0,0023	0,03	0,07	-					
96	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,1925	0,636		0,1930	0,0005	0,006	0,01						

4.2.2.5 Quellung von Anionenaustauschern, mit ClO_4^- beladen.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen					Versuchsergebnisse						Bemerkungen	
	Austauscher			Menge		Lösungsmittel		Aus-tauscher-menge gequollen in g	Lösungsmittel-menge		Quellung des Austauschers q in Δq in mol/val		
	Type	Beladungs- wert in mval/g	Gegenion	in g	in mval	Art	Molekular- gewicht		in g	in mmol	in mol/val		
97	M 500	4,60	OH ⁻	0,2609	1,20	Wasser	18,02	0,6516	0,3907	21,67	18,55	14,35	
98	MP 500	4,54	OH ⁻	0,1718	0,78		0,6344	0,4626	25,66	32,90			
99	M 500	4,60	OH ⁻	0,2054	0,945	Methanol	32,04	0,4689	0,2635	8,22	8,70	6,37	
100	MP 500	4,54	OH ⁻	0,1956	0,888		0,6244	0,4288	13,38	15,07			
101	MP 500	4,54	OH ⁻	0,1196	0,543	AN	41,05	0,3140	0,1944	4,73	8,72	-	1)
102	M 500	4,60	OH ⁻	0,0848	0,39	DMSO	74,13	0,2087	0,1239	1,59	4,07	5,78	2)
103	MP 500	4,54	OH ⁻	0,0441	0,20		0,1977	0,1536	1,97	9,85			

Die Menge des trockenen Austauschers wurde bei den Versuchen Nr. 97 bis 103 indirekt durch Titration der Hydroxylgruppe bestimmt.

1) Werte ungenau, da Austauscher stark angegriffen

2) Werte ungenau, weil nicht bekannt, ob Quellmittel ausschl. DMSO, etwas Zersetzung des Austauschers.

4.2.2.6 Quellung von Anionenaustauschern, mit OH⁻ beladen.

4.2.3 Erklärung der Tabelle mit den Quellvolumina

Die Molvolumina der verwendeten Quellmittel sind sehr verschieden und außerdem stets größer als das Molvolumen des Wassers. Für den rasch wachsenden Widerstand, den die Matrix eines vernetzten Austauschers wachsender Quellung entgegenstellt, ist aber nicht die Quellung in ml/val, sondern in ml/val maßgebend (Entropieabnahme der Austauschermatrix durch die mit wachsender Quellung wachsende Ordnung des Polymeren). Da keine Dichtemessungen an gequollenem Austauscher vorliegen, wurden die Volumina der Quellmittel aus der Dichte der reinen Lösungsmittel berechnet. Da die Kompressibilität assoziierter Flüssigkeiten gering ist, kommt als Fehlerquelle in erster Linie die größere Dichte des Kationensolvats in Frage. Hierüber würden aber nur Dichtebestimmungen der gequollenen Austauscherphase Auskunft geben. Die angegebenen Werte sind also nur Näherungswerte zum Zweck des Vergleichs. V_q ist das Quellvolumen in ml/val, ΔV_q wieder wie in vorstehenden Tabellen der Quellungswerte die Differenz der Werte von hochporösem und nichtporösem Austauscher, also vermutlich das Volumen des Quellmittels in den Makroporen.

Die verglichenen Austauscher stehen aus praktischen Gründen in dieser Tabelle nicht wie in der vorigen untereinander, sondern nebeneinander.

4.2.4 Die Tabelle mit den Quellvolumina

Volumina der Lösungsmittel in den
gequollenen Austauschern

S. 67

Lösungs- mittel	Quellvolumina in ml/val													
	Kationenaustauscher							Anionenaustauscher						
	S.P. 100 H ⁺	S 100 H ⁺	Δ Vg	S.P. 100 K ⁺	S 100 K ⁺	Δ Vg	MP 100 Cl ⁻	MP 100 Cl ⁻	Δ Vg	MP 500 SO ₃ ⁻	MP 500 SO ₃ ⁻	Δ Vg	MP 500 OH ⁻	Δ Vg
Wasser	342,8	191,6	151,2	306,3	139,6	166,7	164,9	107,4	175,2	106,0	39,6	47,0	585,0	295,5
Methanol	300,8	144,9	155,9	84,2	87,1	-2,9	179,0	211,7	167,3	87,5	90,7	-2,2	613,3	258,2
Formamid	350,7	170,8	171,9	313,0	135,1	177,9	450,8	253,3	181,9	316,0	164,6	163,4	-	-
AN	149,4	88,7	60,7	15,9	4,3	11,6	70,2 (77,6)	88,9 (90,8)	-18,5 (-13,2)	200,7	195,0	12,7	-	-
Azeton	273,1	135,8	137,3	25,2	-	-	20,0	30,3	10,3	178,7	101,8	74,4	-	-
DMSO	322,3	178,3	144,0	15,8	11,5	-4,3	196,9	12,8	181,3	408,1	227,1	161,2	705,0	413,5
DMF	281,1	155,7	125,4	9,7	11,6	-1,9	40,3	31,0	9,3	177,2	197,5	179,7	-	-
DMAc	45,6	17,7	27,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pc	235,4	22,3	213,1	14,2	-	-	32,6	-2,1	9,5	308,9	160,3	246,4	-	-
TM SO ₂	262,9	37,7	225,0	17,1	-	-	34,3	10,1	19,2	30,5	32,4	-1,9	-	-
Dichlormethan	58,2	30,4	27,8	5,1	-	-	77,9	58,4	9,4	73,9	80,4	-4,5	-	-
Nitromethan	-	-	-	11,4	9,8	1,6	85,5	-	-	211,3	-	-	-	-

* Azetonen mit Calciumchlorid getrocknet

4.2.4 Volumina der Lösungsmittel in den gequollenen Austauschern

4.3 Diskussion der Versuchsergebnisse

4.3.1 Die Größe der Quellung in nichtwässrigen Medien, verglichen mit der in Wasser

Erwartungsgemäß wurden bei der Quellung von Austauschern in nichtwässrigen Medien teilweise große Abweichungen von der in Wasser beobachtet. Während in protonischen Lösungsmitteln Kationen- wie Anionenaustauscher in verschiedenen Salzformen in erster Näherung etwa in gleichem Maße quollen wie in Wasser, ergab sich in aprotonischen Lösungsmitteln ein ganz anderes Bild. Eine gewisse Quellung aller Austauschersalze in allen Lösungsmitteln war zu erwarten gewesen; überraschend groß war jedoch die Zahl der Versuche, in denen die Quellung der Austauscher in aprotonischen Lösungsmitteln praktisch null war. Beispiele hierfür sind die Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze von S 100 und SP 100 in allen aprotonischen Lösungsmitteln sowie S 100 H^+ in einigen Lösungsmitteln derselben Kategorie. Die aprotonischen Lösungsmittel sind in der Regel bessere Kationensolvatoren als die protonischen; es läßt sich also keine Beziehung zwischen der Solvationszahl eines Ions in Lösung und der Quellung eines Ionenaustauschers herstellen, der das betreffende Ion als Gegenion enthält. Nicht unerwartet war die minimale Quellung von Anionenaustauschern in der Chloridform in aprotonischen Lösungsmitteln, da diese keine Tendenz zur Solvation kleiner Halogenidionen zeigen. Dagegen trat eine merkliche Quellung der Anionenaustauscher ein, die als Gegenion das größere und weichere Perchloration enthalten. Die Quellung der Anionenaustauscher in aprotonischen Medien entspricht also, soweit sich aus der noch viel zu geringen Zahl der Versuche ablesen läßt, den Vorstellungen von A. J. Parker über die Solvation von Anionen in Lösung; /63/, /64/, /65/.

Die Quellung von Austauschern mit den Gegenionen H^+ und OH^- in aprotonischen Lösungsmitteln beruht auf den Wasserstoffbrücken-Acceptoreigenschaften der aprotonischen Lösungsmittel. Ist ein Lösungsmittel ausreichend basisch, so kommt es zur Bildung einer Hauptvalenzbindung zwischen dem Proton und

einem Lösungsmittelmolekül. Näheres findet sich in 4.3.6.

Die Frage der Solvation der Ankergruppen des Austauschers und die Frage, ob in stark gequollenem Austauscher freies Lösungsmittel vorhanden ist, werden in Abschnitt 4.3.7 diskutiert.

4.3.2 Beispiele für stärkere Quellung in nichtwässrigen Lösungsmitteln als in Wasser

Für jeden Ionenaustauscher muß es, unabhängig vom Vernetzungsgrad, einen Zustand maximaler Quellung geben, der aufgrund der Eigenschaften der Matrix nicht überschritten werden kann. Verwendet man als Gegenionen die relativ kleinen Ionen, die in der anorganischen Chemie am häufigsten auftreten, so kann man bei starker Quellung den Größenunterschied der Gegenionenvolumina vernachlässigen. Die Größe der Quellung läßt sich dann aus der Tabelle 4.2.4 als Volumen des Quellmittels in ml/val Austauscher ablesen.

Große Werte der Quellung finden sich bei den Austauschersalzen S 100 H^+ , SP 100 H^+ , S 100 K^+ , SP 100 K^+ , M 500 Cl^- , MP 500 Cl^- , M 500 OH^- und MP 500 OH^- in den Lösungsmitteln Wasser, Methanol (teilweise), Formamid und DMSO (teilweise). Von diesen Lösungsmitteln sind Wasser, Methanol und Formamid protonisch und weisen sehr hohe E_T -Werte auf. Im großen und ganzen liegen die Quellwerte der oben genannten Austauschersalze in o.a. Lösungsmitteln recht nahe beisammen. Das kann dahingehend interpretiert werden, daß der Austauscher einer weiteren Quellung sehr großen Widerstand entgegensetzt. Bevor durch weitere Versuche noch größere Quellwerte gefunden werden, kann man postulieren: Die bisher größten Quellvolumina der einzelnen Austauschertypen stellen den höchsten erreichbaren Wert der Quellung dar. Das sind (unter Vernachlässigung des Gegenionenvolumens) für

S 100	192 ml/val;	SP 100	351 ml/val
M 500	355 ml/val	MP 500	705 ml/val

Die geringere Vernetzung der Anionenaustauscher ist deutlich erkennbar.

Vergleicht man die Quellung in den verschiedenen Lösungsmitteln untereinander, so findet man in Formamid meist eine größere Quellung als in Wasser. Auf das Solvatvolumen bezogen, findet man auch bei Salzlösungen in Formamid eine stärkere Solvation als in Wasser, /62/. Nimmt man zunehmende Stärke der Quellung als Zeichen zunehmender Eignung eines Lösungsmittels für Austauscherarbeiten, so nimmt Wasser keineswegs eine Sonderstellung ein. Wir werden jedoch in einem späteren Abschnitt anhand der Gleichgewichtsversuche in Acetonitril zeigen, daß starke Quellung keine notwendige Voraussetzung für Arbeiten mit Ionenaustauschern ist.

4.3.3 Die Beziehung zwischen Quellung in mol/val und Quellvolumen in ml/val

Solange man als Medium für den Ionenaustausch Wasser verwendet, ist es ausreichend, die Quellung der einzelnen Austauschersalze in mol/val anzugeben. Vergleicht man aber die Quellungszahlen in mol/val und ml/val (Tabellen 4.2.2 und 4.2.4), so sieht man die durch die stark schwankenden Molvolumina der einzelnen Lösungsmittel entstehenden Unterschiede. Beispielsweise fallen - bei merklicher Quellung - die Unterschiede zwischen Quellungszahl und Quellvolumen der Austauscher in DMF und DMSO auf, deren Molvolumen für ionisierende Lösungsmittel recht groß ist. Es ist nun aber falsch, die Bedeutung der Angabe der Quellvolumina zu überschätzen. An sich sind für die Solvation von Ionen nur die Solvatationszahlen von Bedeutung, da deren Größe die thermodynamischen Verhältnisse bei der Bildung einer Lösung aus Salz und reinem Lösungsmittel bestimmt.

In Lösungen fallen die Solvatzahlen der Ionen erfahrungsgemäß mit wachsendem Molvolumen der Lösungsmittel rasch ab; /43/, /44/, /47/, /48/, /62/ und /71/. Im großen und ganzen findet man diesen Abfall der Solvatzahlen auch bei der Quellung der Ionenaustauscher.

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, kann jedoch das Produkt aus Solvatzahl und Molvolumen des Quellmittels, nämlich das Quellvolumen des Austauschers in ml/val das Quellvolumen

in Wasser überschreiten, sofern es sich um ein Lösungsmittel handelt, dessen Eigenvolumen das Molvolumen des Wassers nicht um wesentlich mehr als den zweifachen Wert überschreitet. Eine größere Quellung als in Wasser kann man dann dahingehend interpretieren, daß die Summe der zwischen Lösungsmittel und Austauscher auftretenden Kräfte im nichtwässrigen System etwas größer ist als im System Austauscher-Wasser. Näheres ließe sich durch thermodynamische Messungen ermitteln.

4.3.5. Volumen der Quellung desporösen und hochporösen Austauscher

Fast alle Quellungsversuche wurden an Paaren sonst gleicher Austauschersalze durchgeführt, von denen jedoch ein Austauscher mittels des in 3.1.1 beschriebenen Verfahrens hochporös (= makroporös, macroreticulär) gemacht war.

Hier sei nochmals auf den Aufbau von Kunstharz-Ionenaustauschern hingewiesen: Der "nichtporöse" Austauscher enthält Mikroporen (Durchmesser: $< 20 \text{ \AA}$), in denen sich Ankergruppen, Gegenionen und im gequollenen Zustand das Quellmittel befinden. Der trockene hochporöse Austauscher enthält ebenfalls Mikroporen mit den Ankergruppen und Gegenionen, jedoch noch keine Makroporen. Diese bilden sich erst bei genügend starker Quellung dieses Austauschertyps, der dann im gequollenen Zustand das Quellmittel teilweise in den Mikroporen, teilweise in den Makroporen (Durchmesser: 50 bis $250 \text{ \AA}$) enthält. Näheres ist in Abschnitt 4.3.6 beschrieben.

Aus den durchgeführten Versuchen ergibt sich als Gesamtbild folgendes:

Unabhängig von der Art des Austauschers, der Art des Gegenions und, in geringerem Maße, der Art des Lösungsmittels liegen bei minimaler Quellung die Quellwerte für nichtporösen und hochporösen Austauscher nahe beisammen; offensichtlich ist also für ein Vollaufen der Makroporen eine Solvation der Ionen in den Mikroporen Voraussetzung. Ist stärkere Quellung eingetreten, so enthält in den meisten Fällen der hochporöse Austauscher etwa die doppelte Menge Quellmaterial wie der nichtporöse gleichen Typs mit dem gleichen Gegenion. Das Gesamtvolumen der Makroporen muß dann etwa gleich sein dem Gesamtvolumen

der Mikroporen, vorausgesetzt, Mikro- und Makroporen sind getrennte Einheiten. Stimmen die oben gemachten Literaturangaben für die Porendurchmesser, so müssen viel weniger Makroporen als Mikroporen vorliegen.

Die Angabe des Quellungsverhältnisses, das oben als Regelfall angegeben wurde, nämlich $q_{\text{nichtporöser Austauscher}} : q_{\text{hochporöser Austauscher}} = 1 : 2$, bezieht sich nur auf handelsübliche Austauschertypen, die nichtporös und hochporös erhältlich sind. Durch Variation von Art und Menge des Zusatzmittels bei der Herstellung der Matrix für den hochporösen Austauscher lassen sich auch Typen erzielen, für die das o. a. Verhältnis nicht gilt. Vermutlich hat sich in der industriellen Praxis der hochporöse Austauscher mit den beschriebenen Eigenschaften am meisten bewährt.

4.3.5

Die drei Möglichkeiten der Quellung

Bereits im vorigen Abschnitt sowie in Kapitel 3.5.4 wurde die Beziehung zwischen Mikro- und Makroporen eines hochporösen Austauschers kurz behandelt.

Aus den Versuchen ergibt sich folgendes Bild:

- 1.) Makroporen treten nur bei merklicher Quellung des hochporösen Austauschers auf.
- 2.) Es muß eine enge (räumliche) Beziehung zwischen Mikro- und Makroporen bestehen, doch bilden Mikro- und Makroporen räumlich kein einheitliches Gebilde.
- 3.) Ob Makroporen gebildet werden und wie groß sie sind, hängt vom Gegenion des Austauschers und vom verwendeten Lösungsmittel ab.

Für die Quellung eines hochporösen Austauschers kann man drei Fälle unterscheiden:

- a) Der Austauscher enthält Quellmittel in Mikro- und Makroporen. Dies ist der Regelfall.
- b) Das gesamte Quellmittel befindet sich in den Mikroporen des "hochporösen" Austauschers. Dies ist daran erkennbar, daß die Quellwerte von mikro- und makroporösen, sonst glei-

chen Austauschersalzen gleich sind und mangels Entstehung eines phasendispersen Systems der gequollene makroporöse Austauscher durchsichtig bleibt.

- c) Das gesamte Quellmittel befindet sich in den (durch die Quellung entstandenen) Makroporen des Austauschers. Die Mikroporen enthalten nur Ionenpaare aus Ankergruppe und Gegenion.

Zu a):

Die Austauscher, deren Gegenionen die starken Wasserstoffbrücken-Acceptoren H^+ , OH^- und Cl^- waren, zeigten analog der Quellung in Wasser normale Quellung der hochporösen Austauscher nach a). Man könnte sich diese Quellung jeweils so erklären, daß sich eine Überstruktur des (hochmolekularen) Lösungsmittels aus den Mikroporen in die Makroporen erstreckt, diese Struktur aber in Methanol nicht fest genug ist, um immer ausgebildet zu sein. Methanol ist außerdem stark hydrophil; die flüchtigen aprotischen Lösungsmittel wie AN und Aceton, bei denen Unterschiede in der Quellung von hochporösem und nichtporösem Salz auftraten, sind lipophil.

Zur Quellung nach a) ist zu bemerken, daß die Tabelle mit den Quellvolumina (4.2.4) etwas klarere Werte gibt als die Tabellen der Quellung in mol/val (4.2.2); aus den Quellvolumina ist nämlich zu ersehen, daß eine Verdoppelung der Quellung des hochporösen Austauschers nur festzustellen ist, wenn auch der nichtporöse Austauscher, in Volumen ausgedrückt, starke Quellung zeigt. Ausnahmen werden unter c) besprochen.

Zu b):

Der Fall guter Quellung, bei der der hochporöse Austauscher keine Makroporen ausbildet, trat bei den Versuchspaaren 25/26 und 75/76 auf. Quellmittel war in beiden Fällen Methanol; die Austauscher waren S 100 K^+ /SP 100 K^+ und M 500 ClO_4^- /MP 100 ClO_4^- . Diese Erscheinung muß etwas mit der Eigenstruktur des Methanols zu tun haben; Methanol ist ein gut solvatisierendes protonisches Lösungsmittel, aber viel flüchtiger als Wasser und hat einen niederen Siedepunkt.

Zu c):

Das Gerüst eines hochporösen Kunstharz-Ionenaustauschers ist

lipophil und enthält Bezirke, die sich leicht unter Einwanderung von Lösungsmittelmolekülen zu den sog. Makroporen aufweiten lassen. Durch Zusammenbringen des Austauschers (oder der noch keine Ankergruppen enthaltenden Matrix) mit geeigneten lipophilen, nichtionogenen Lösungsmitteln müßte sich Fall c) verifizieren lassen.

Die Quellungsversuche Nr. 95 und 96 zeigten jedoch, daß nicht einmal so gute Lösungsmittel wie Diäthyläther und Benzol diese Fähigkeit besitzen. Eine reine Quellung nach c) scheint demnach nicht möglich zu sein.

Überraschenderweise fanden sich jedoch zwei Fälle, in denen der hochporöse Austauscher, verglichen mit nichtporösem Austauscher, weit über das in 4.3.4 angegebene Verhältnis von 2 : 1 hinaus quillt. Es sind dies die Versuchspaare Nr. 17/18 und Nr. 19/20. Verglichen werden S 100 H^+ und SP 100 H^+ in PC sowie in $TMSO_2$. Es ist nicht leicht, diese Versuchsergebnisse zu deuten. Diese Lösungsmittel sind von allen verwendeten die mit dem größten Molekulargewicht, haben großes Molvolumen und sind weich. Anscheinend ist das harte Proton in ihnen nur schwach solvatisiert. Mit anderen Worten, diese Lösungsmittel sind wenig basisch; jedoch geht vom Proton eine Kraft aus, die eine Quellung des Austauschers hervorruft. Ob das Proton die Fähigkeit hat, in die Makroporen einzuwandern, läßt sich nicht beantworten.

Zu den eben beschriebenen Fällen der Quellung nach c) bei Kationenaustauschern trat auch ein Fall dieser Quellungsart an einem Anionen-Austauscherpaar (Versuche Nr. 60/61) auf. Während die Quellung von M 500 Cl^- in DMSO gering war, fand sich bei MP 500 Cl^- eine von 2,75 mol/val. Auch hier ist eine Deutung schwierig. Man könnte daran denken, daß die zu anderen aprotonischen Lösungsmitteln relativ größere Tendenz des DMSO zur Solvation von Halogenidionen ausreicht, den hochporösen Austauscher anzuquellen, die Fähigkeit zur Quellung des nichtporösen aber nicht mehr vorhanden ist. Auch hier wäre eine enge Nachbarschaft von Mikro- und Makroporen sowie eine gewisse Beweglichkeit des Chloridions Voraussetzung.

4.3.6 Quellung der Austauscher mit den Gegenionen H^+ oder OH^- in protonischen und aprotischen Lösungsmitteln.

Da alle verwendeten Lösungsmittel außer Dichlormethan Akzeptoren von Wasserstoffbrücken sind, war bei Austauschersalzen, die als Gegenionen die Wasserstoffbrückendonatoren H^+ (als RSO_3H) oder OH^- enthielten, mit einer erheblichen Quellung zu rechnen. Im Regelfall sollte die starke Polystyrolsulfonsäure ihr Proton auf ein Lösungsmittelmolekül unter Bildung einer Hauptvalenz übertragen. An das so gebildete größere Kation müßten sich, falls das Solvens Kationen solvatisiert, weitere Lösungsmittelmoleküle anlagern. Tendiert das Solvens dazu, Anionen zu solvatisieren, so müßte auch eine Solvata-tion der SO_3^- -Gruppen stattfinden.

In einem stärker vernetzten Austauscher können nun, insbesondere bei den größeren Molvolumina der nichtwässrigen Lösungsmittel, nur kleinere Molmengen Solvens eingelagert werden; hierdurch können die oben skizzierten Vorgänge nicht mehr so glatt ablaufen wie in Wasser. Weiterhin ist im Gegensatz zu dem von Bjerrum für Lösungen aufgestellten Satz damit zu rechnen, daß Lösungsmittelmoleküle zum Solvat von Kationen wie An-
ionen gehören, also eine Brückenfunktion haben. Ob eine solche Bindung vorliegt oder das Solvens in der Solvatschale eines nichtdissoziierten Ionenpaars, ist allenfalls spektroskopisch zu ermitteln; /22/, /35/, /36/.

Die Quellungswerte von S 100 H^+ und SP 100 H^+ in den protonischen Lösungsmitteln stimmen bei Betrachtung der Quellvolumina gut überein. Die etwas kleineren Quellwerte in Methanol lassen sich durch die geringere Assoziationstendenz des Methanols erklären. An die Quellungswerte in den protonischen Lösungsmitteln schließen sich die von S 100 H^+ und SP 100 H^+ in Aceton, DMSO und DMF volumenmäßig gut an. Die Solvatationszahlen fallen dementsprechend mit wachsendem Molvolumen der Lösungsmittel. Auch die Anteile an den Quellwerten des SP 100 H^+ , die der Ausbildung der mit Solvens gefüllten Makroporen zuzuschreiben sind, zeigen gute Übereinstimmung, wobei die Quellung in den erwähnten aprotischen Lösungsmitteln etwas schwächer ist als in den protonischen.

Das Verhalten der übrigen aprotischen Lösungsmittel weicht davon ab. Die Quellung von S 100 H⁺/SP 100 H⁺ in PC und TMSO₂ wurde bereits im vorigen Abschnitt besprochen. Es ist noch zu ergänzen, daß ΔV_q in diesen beiden Lösungsmitteln größer ist als in protonischen Lösungsmitteln, der hochporöse Austauscher also, falls ΔV_q in protonischen Lösungsmitteln den Maximalwert des Makroporenvolumens darstellt, mehr Quellungsmaterial in den Poren enthalten muß als der nichtporöse Austauscher.

Die geringere Quellung in Acetonitril läßt sich mit der durch die Struktur des Solvensmoleküls bedingten geringeren Basizität des AN erklären, wozu noch die geringere Assoziationsneigung dieses Lösungsmittels kommt. Diese Eigenschaft weist auch Aceton auf; doch ist offensichtlich der Ketonsauerstoff des Acetonmoleküls mit seinen beiden einsamen Elektronenpaaren viel basischer als der Nitrilstickstoff des AN. Stark basisch ist offensichtlich auch der Sauerstoff in DMSO und DMF.

Warum die Quellung von S 100 H⁺ und SP 100 H⁺ in DMac, das dem DMF sehr ähnlich ist, so sehr viel geringer ist als in diesem, ist vorerst nicht erklärbar. Eine Abschirmung des Sauerstoffs, an den das Proton angelagert werden könnte, durch die Methylgruppe am Kohlenstoff erscheint unwahrscheinlich.

Das nichtionogene Dichlormethan wurde ebenfalls in geringem Maße in S 100 H⁺ und SP 100 H⁺ eingelagert. Diese Einlagerung wurde auch bei Austauschern mit einem anderen Gegenion und bei Austauschern anderen Typs beobachtet. Die Verhältnisse bei der Quellung von M 500 OH⁻/MP 500 OH⁻ schlossen sich, bis auf die durch geringere Vernetzung der Austauscher verursachten größeren Quellvolumina, den Verhältnissen bei der Quellung der Polystyrolsulfonsäuren an. Von aprotischen Lösungsmitteln konnte nur das DMSO zu Quellungsversuchen verwendet werden, weil in den anderen aprotischen Lösungsmitteln freie Hydroxylionen auftreten, die den Austauscher zerstören.

Insgesamt fanden sich bei der Quellung von S 100 H⁺/SP 100 H⁺ sowie M 500 OH⁻/MP 500 OH⁻ in den protonischen wie in einigen aprotischen Lösungsmitteln recht gut übereinstimmende Quellvolumina; die hochporösen Austauscher zeigten etwa eine Verdoppelung der Quellung gegenüber den nichtporösen.

Die Beziehung zwischen Quellungszahlen von Ionenaustauschern und der Solvatationszahl der Ionen in Lösung. - Solvation der Ankergruppen

Angaben von Solvatationszahlen der Ionen in Lösung finden sich in Abschn. 3.2.3, wobei es sich teils um Literaturangaben, teils um nach 3.2.6 berechnete Werte handelt. Zwischen der Solvation von Ionen in Lösung und der Quellung von Ionenaustauschern, die das gleiche Ion enthalten, sollte eine Beziehung bestehen.

In der Ionenaustauscherliteratur besteht die Tendenz, für die Quellung des Austauschers nur die Solvation des Gegenions verantwortlich zu machen. Dies ist jedoch eine willkürliche Annahme, die höchstens in einigen Fällen richtig ist. Beispielsweise dürfte die quartäre Ankergruppe der Anionenaustauscher in Wasser unsolvatisiert sein. Dagegen ist in protonischen Lösungsmitteln sicher mit einer Solvation der Sulfonsäuregruppe, die die Ankergruppe der stark sauren Kationenaustauscher bildet, zu rechnen. Natürlich hat nur ein Vergleich von Solvatationszahlen mit der Quellung nichtporöser Austauscher Sinn.

Quellung und Solvatzahlen in Kationenaustauschern

S 100 H^+ in protonischen Lösungsmitteln

Für die Solvatationszahlen des Protons in nichtwässrigen Lösungsmitteln liegen leider keine Angaben vor.

Aus den hohen Quellwerten dieses Austauschers in den protonischen Lösungsmitteln läßt sich folgende Annahme ableiten: Proton und Ankergruppe liegen als getrennte Ionen vor. Beide sind solvatisiert. Im Falle der Quellung in Wasser könnte man beispielsweise annehmen, daß das zunächst gebildete H_3O^+ -Ion analog dem etwa gleichgroßen K^+ -Ion vier Wassermoleküle anlagert /2/. Nimmt man weiterhin an, an den drei Sauerstoffatomen der Sulfonsäuregruppe befände sich je ein Wassermolekül, so enthält der voll gequollene Austauscher S 100 H^+ noch 2,6 mol/val "freies" Wasser. Dieses Molekül läßt die bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels selbst und zu den Ionen außer acht. Falls

überhaupt möglich, lassen sich die wahren Bindungsverhältnisse nur durch eine Kombination dielektrischer und spektroskopischer Untersuchungsmethoden aufklären; /22/, /35/, /36/.

Die Solvationszahlen von $S_{100} H^+$ in Methanol und Formamid sind geringer, das Volumen des Solvats etwa gleich. Man kann also ähnliche Verhältnisse wie in dem in Wasser gequollenen Austauscher annehmen mit stärkerer Tendenz zur Ionenpaarbildung, verursacht durch die kleineren Solvatzahlen. Insbesondere treten Lösungsmittelmoleküle auf, die brückenartig an Kation und Anion zugleich gebunden sind.

$S_{100} H^+$ in aprotischen Lösungsmitteln

Wie die sehr geringe Löslichkeit von Sulfaten in aprotischen Lösungsmitteln zeigt, ist die Solvation von SO_4^{2-} in aprotischen Lösungsmitteln null. Die Sulfonsäuregruppe dürfte also auch unsolvatisiert sein. Ist Quellung eingetreten, so muß sich das solvatisierte Proton gebildet haben, wobei die Annahme vernünftig erscheint, daß alle Ionen des Austauschers als Ionenpaar aus dem solvatisierten Proton und der nackten Ankergruppe vorliegen.

In den Lösungsmitteln Acetonitril, Aceton, DMSO und DMF bildet sich analog zu den Verhältnissen in Wasser zunächst das Ion $H \cdot 1 Lm^+$, welches 0,7 bis 1,5 weitere Moleküle des Lösungsmittels anlagert. Die Triebkraft dieser Reaktion ist so groß, daß es trotz fehlender Quellung an der Ankergruppe zu einer Quellung des Austauschers kommt. Man kann annehmen, daß für die oben erwähnten Lösungsmittel $-\Delta G$ der Reaktion $H^+ + Lm \longrightarrow H Lm^+$ größer ist als für Wasser, diese Lösungsmittel also stark basisch sind.

$S_{100} Li^+$, $S_{100} Na^+$, $S_{100} K^+$ in protonischen Lösungsmitteln

In Wasser fällt der Quellungswert in der Reihe der Alkalisalze ebenso wie die Hydratzahl der Alkaliionen in Lösung. Die Quellung von $S_{100} K^+$ in Methanol ist kleiner als nach der Solvatzahl des K^+ zu erwarten ist. $S_{100} K^+$ zeigt in Formamid dasselbe Quellvolumen wie in Wasser.

S 100 Li^+ , S 100 Na^+ , S 100 K^+ in aprotonischen Lösungsmitteln

Die Quellwerte der Alkalisalze von S 100 in aprotonischen Lösungsmitteln liegen überraschenderweise nahe bei null. Alle Alkaliionen sind in allen aprotonischen Lösungsmitteln stark solvatisiert; die hierbei auftretenden Kräfte sind viel größer als die zwischen Kationen und Wasser; /63/, /64/, /65/.

Es besteht also in aprotonischen Lösungsmitteln keine Beziehung zwischen Solvatationszahlen der Alkaliionen und Quellung des Austauschers. Stärker vernetzte Kationenaustauscher sollten von der Quellung her gesehen für den Ionenaustausch in aprotonischen Lösungsmitteln wenig geeignet sein.

4.4.4.2 Quellung und Solvatzahlen in Anionenaustauschern

Trotz prinzipieller Bedenken wollen wir im Folgenden annehmen, daß quartäre Alkylammoniumionen in protonischen wie in aprotonischen Lösungsmitteln unsolvatisiert sind; /7/, /43/, /44/, /61/. Bei kleineren Solvatzahlen kann man dann das gesamte Solvat den Gegenionen des Anionenaustauschers zuschreiben.

Bei den sehr hohen Quellwerten, die die Austauscher M 500 OH^- und M 500 Cl^- in protonischen Lösungsmitteln zeigten, liegt sicher teilweise freies Lösungsmittel vor. Das Gegenion ist also frei beweglich, der Austauscher enthält keine Ionenpaare. Man kann aus den großen Quellwerten schließen, daß die Solvatationszahlen des OH^- in protonischen Lösungsmitteln, evtl. auch in DMSO, größer sein müssen als die des Protons.

M 500 Cl^- in aprotonischen Lösungsmitteln

Nach Parker ist das Chloridion in diesen Lösungsmitteln unsolvatisiert. Hieraus ergibt sich, falls keine Quellung am Ankerion auftritt, eine Quellung des M 500 Cl^- von null. Bei den Versuchen fand sich eine Quellung von 0 bis 0,5 mol/val. Dies kann man als Quellmittel deuten, welches locker an die Ionenpaare im Austauscher angelagert ist. Der einzige größere Wert fand sich bei der Quellung von M 500 Cl^- in Acetonitril mit 1,7 mol/val. Diese Zahl stellt dann die Solvatzahl des Chloridions mit dem Solvens Acetonitril in der Austauscherphase dar. Die Berechnung der Solvatzahl dieses Ions in Lösung

nach 3.2.6 ergab 3,8. Es besteht also Grund anzunehmen, daß für Acetonitril die Ansicht von Parker nicht zutrifft. Dieses Lösungsmittel weicht auch sonst von den anderen aprotischen Lösungsmitteln ab.

Die Beziehung zwischen den Solvatzahlen des ClO_4^- in Lösung und der Quellung von M 500 ClO_4^-

Die Probleme, die bei der Berechnung der Hydratationszahl des Perchlorations auftreten, sind in 3.4.3 beschrieben. Nach dem in 3.2.6 beschriebenen Verfahren findet man eine Hydratationszahl von 2,9, in Methanol eine Solvationszahl von 2,7. Die Quellungswerte sind etwas kleiner, nämlich 2,20 und 2,45.

Viel größer als die berechnete Solvation des ClO_4^- in Formamid ($n^* = 0,5$) war die Quellung des Austauschers mit

3,9 mol/val. Vergleicht man die aus den Werten von α und R_{mol} ablesbare zunehmende Weichheit der Lösungsmittel mit den Quellvolumina, so ist das in der Reihe Wasser < Methanol < Formamid wachsende Quellvolumen nicht weiter überraschend.

Das Perchloration ist im Gegensatz zum Chloridion bereits als recht weiches Ion zu bezeichnen, muß also nach den Ansichten von Parker und Pearson von weicheren Lösungsmitteln zunehmend solvatisiert werden.

Vergleicht man die Quellung von M 500 Cl^- und M 500 ClO_4^- in aprotischen Lösungsmitteln, so ist der Unterschied eklatant: Die Chloride sind fast unsolvatisiert, die Perchlorate zeigen eine Quellung q derselben Größenordnung wie in protonischen Lösungsmitteln. Bei der Berechnung ergibt sich das Quellvolumen von M 500 ClO_4^- in aprotischen Lösungsmitteln in der Größenordnung des Quellvolumens von M 500 Cl^- in protonischen Lösungsmitteln. Die Volumendifferenz ΔV_q zwischen den nackten Ionen ist hierbei noch nicht berücksichtigt. Die Beziehung zwischen Basizität und Weichheit der Lösungsmittel und den aus der Quellung hervorgehenden Solvationszahlen der Ionen im Austauscher wird in späteren Kapiteln ausführlicher behandelt.

4.3.8 Die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Log. Moment der Lösungsmittel und der Quellung der Austauscher

Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante der ionisierenden

Lösungsmittel wurden in 3.3 besprochen, ihr Einfluß auf Salzlösungen in 3.4.

Vergleicht man nun die Quellwerte mit dem Dipolmoment des Quellmittels, so sind nur vereinzelt Zusammenhänge zu erkennen. Gute Quellung kann mit Substanzen eintreten, die ein Dipolmoment mindestens von der Größe des Dipolmoments von Wasser haben. Das größere des Formamids könnte einen günstigen Einfluß auf die Quellung haben, jedoch zeigt sich bei den meistens ebensovogenen der aprotonischen Lösungsmittel kein Einfluß auf die Quellwerte. Maßgebend ist für die Solvation wie für die Quellung nicht die Größe des Dipols, sondern seine Art, d. h. die Eigenstruktur der Lösungsmittelmoleküle.

Etwas deutlicher zeigt sich eine Beziehung zwischen der Größe der Dielektrizitätskonstante und den Quellwerten. Für gute Quellung ist eine DK etwa ab 45 Voraussetzung. Die Versuche in PC zeigen aber, daß eine große Dielektrizitätskonstante keine Garantie für starke Quellung ist. Andererseits zeigen die Quellungswerte in Methanol (DK = 32,6) und AN (DK = 36,7), daß auch in Lösungsmitteln mit einer kleineren DK stärkere, auch extrem starke Quellung eintreten kann ($M 500 OH^-$ in CH_3OH). Die besonders hohe Dielektrizitätskonstante des Formamids (DK = 109,5) korrespondiert gut mit den Quellvolumina, die bei Kationenaustauschersalzen gleich dem Quellvolumen in Wasser sind; bei Anionenaustauschersalzen sind sie etwas größer.

Die Quellung in Lösungsmitteln mit noch höherer DK, wie Methylformamid und Methylacetamid, wäre noch zu untersuchen.

Summarisch ergibt sich, daß die Quellung nicht primär von der Dielektrizitätskonstante und dem Dipolmoment der Lösungsmittel abhängt, sondern artspezifisch ist für die einzelnen Gegenionen, Ankergruppen des Austauschers und insbesondere spezifisch von den einzelnen Lösungsmitteln abhängt.

Die Beziehung zwischen dem E_T -Wert der Lösungsmittel und der Quellung von Ionenaustauschern

Der E_T -Wert ist ein Maß für die "Polarität" eines Lösungsmittels, mithin ein Maß für die Neigung eines Stoffes, Salze

ionogen zu lösen (s. Abschn. 3.3.11). Als Hauptvorteil dieses Meßwertes ist anzusehen, daß man damit alle Lösungsmittel untereinander vergleichen kann, ungeachtet von Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment, Eigenstruktur und protonischem bzw. aprotonischem Charakter.

Die Übereinstimmung zwischen der Größe des E_T -Werts und der Tendenz eines Lösungsmittels, Austauscher anzuquellen, ist recht gut.

Um ionenspezifische Effekte wenigstens teilweise auszuschließen, nimmt man zum Vergleich am besten Austauschersalze, die in allen ionisierenden Lösungsmitteln ein gewisses Maß an Quellung zeigen; es sind dies von den Kationenaustauschern $S\ 100\ H^+$, von den Anionenaustauschern $M\ 500\ ClO_4^-$.

Die Reihen der Quellungswerte q zeigen eine bessere Übereinstimmung mit den E_T -Werten als die Reihen der Quellvolumina V_q . Man kann dies so interpretieren, daß der E_T -Wert in erster Linie eine molekularspezifische Eigenschaft eines Stoffes ist, also die Tendenz eines Stoffes wiedergibt, Ionen zu solvatisieren. Die Solvatationszahl stellt aber die Zahl der Solvensmoleküle pro Ion dar, nicht aber das Volumen des Solvats. Der E_T -Wert ist demnach ein direktes Maß für die mittlere Solvatationszahl der Ionen in einem Lösungsmittel. Es handelt sich also um einen Wert, mit dem sich die Summe der Solvatzahlen einer größeren Anzahl charakteristischer Ionen (Kationen, Anionen, ein- und mehrwertige Ionen, weiche und harte, große und kleine Ionen) angeben läßt, nicht jedoch die Solvation eines bestimmten Ions. Berücksichtigt man dies beim Vergleich der Quellungsversuche Nr. 1 bis 22 ($S\ 100\ H^+$) sowie Nr. 73 bis 96 ($M\ 500\ ClO_4^-$), so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Quellung q und den E_T -Werten der Lösungsmittel:

E_T -Wert	Quellung q stärker vernetzter Ionenaustauscher
> 55	sehr stark
45 bis 55	stark
42 bis 45	mäßig
< 42	kaum Quellung
um 35	keinerlei Quellung, auch keine Quellung des hochporösen Austauschers

Eine Betrachtung der E_T -Werte in der Monographie von Chr. Reichardt /6, S. 162/ zeigt, daß die zu unseren Versuchen verwendeten Lösungsmittel nicht gleichmäßig in der Skala der E_T -Werte verteilt sind. Die Lösungsmittel wurden nämlich nach Literaturangaben über ihre "ionisierende Kraft" und der Größe ihrer Dielektrizitätskonstante ausgewählt. Quellungsversuche mit Lösungsmitteln, deren E_T -Wert zwischen 47 und 55 liegt und die zu den vorliegenden Versuchen nicht verwendet wurden, würden wahrscheinlich zeigen, daß die Quellung stärker vom E_T -Wert abhängt als von DK und Dipolmoment der Lösungsmittel. Der oben gemachte Vorschlag, ein Lösungsmittel durch die Summe der Solvatzahlen einer größeren Anzahl möglichst verschiedener, häufig verwendeter Ionen zu charakterisieren, läßt sich auch auf die Quellwerte von Ionenaustauschern anwenden. Dabei muß man natürlich sowohl Kationen- wie auch Anionenaustauscher verwenden. Außerdem sind noch folgende Bedingungen einzuhalten:

- 1.) Etwa gleich starke Vernetzung der Austauscher,
- 2.) Zur Erleichterung der Ionenbildung Verwendung von stark sauren bzw. stark basischen Austauschern.

Nachfolgend ein Vergleich zwischen den E_T -Werten der Lösungsmittel und der Summe der Quellung q der vier Austauscher S 100 H^+ , S 100 K^+ , M 500 Cl^- und M 500 ClO_4^- :

Lösungsmittel	E_T	Quellung q in mol/val
H_2O	63,1	32
Formamid	56,5	17,7
CH_3OH	55,5	13,3
PC	46,5	2,6
AN	46,0	7,2
DMSO	44,0	6,1
$TMSO_2$	44,0	0,9
DMF	43,2	5,2
Aceton	42,5	3,6
CH_2Cl_2	41,1	2,9

PC und $TMSO_2$ sind offenbar aus stoffspezifischen Gründen für Ionenaustauscherarbeiten ungeeignet (s. Abschn. 5, Gleichgewichtsversuche).

4.3.10 Der Zusammenhang zwischen der Eigenstruktur der Lösungsmittel- und der Quellung von Ionenaustauschern

Assoziationsgrad und Eigenstruktur der Lösungsmittel wurden in 3.3.5 behandelt. Vergleicht man die vorhandenen Angaben mit den Ergebnissen der Quellungsversuche, so ergibt sich folgendes Bild:

Liegt eine komplizierte Eigenstruktur des Lösungsmittels - meist dreidimensional - vor und ein großer bis sehr großer Assoziationsgrad, so werden Spitzenwerte der Quellung erreicht. Es gilt dies wieder summarisch für Kationen- wie Anionenaustauscher und für Beladung mit beliebigen Gegenionen. Die Erklärung hierfür ist leicht:

Durch die Zerstörung der komplizierten Eigenstruktur werden größere Entropieträge frei, welche die durch Streckung der Austauschermatrix rasch anwachsende Entropieabnahme bis in den Bereich besonders hoher Quellungswerte kompensieren.

4.3.10.1 Der Zusammenhang zwischen der Art der Ankergruppe bzw. des Gegenions und der Quellung, wenn man als Triebkraft der Quellung die Strukturzerstörung des Quellmittels interpretiert

Die Verhältnisse sind in protonischen Lösungsmitteln besonders übersichtlich. Ionen, die in protonischen Lösungsmitteln, insbesondere in Wasser stark strukturzerstörend wirken, beispielsweise H^+ , OH^- , Cl^- /9/, /39/, /52/, /53/, /75/, verursachen auch eine besonders starke Quellung der Ionenaustauscher. Diese Ionen weisen auch hohe Solvatzahlen in Lösung auf. Im Falle der Kationenaustauscher kommt zur Strukturzerstörung durch das Gegenion noch die durch die RSO_3^- -Gruppe verursachte. In allen diesen Fällen ist die Strukturzerstörung von Solvatbildung begleitet. Dies ist jedoch nicht zwingend notwendig. Nimmt man beispielsweise an, im Austauschermittel M 500 ClO_4^- seien die Hydratationszahlen für die quartäre Ankergruppe und das ClO_4^- -Ion null (s. 3.4.3), so ist die Triebkraft der Quellung in Wasser offenbar die Zerstörung der Wasserstruktur. Das stark strukturzerstörende Proton verursachte eine Quellung in fast allen Lösungsmitteln, desgleichen, soweit Quellungsversuche durchführbar waren, das OH^- -Ion. Die

Quellung von Austauschern mit diesen Gegenionen ist bereits in 4.3.6 behandelt.

4.3.10.2 Der Zusammenhang zwischen Strukturdaten der Quellmittel und den erreichten Werten der Quellung

Um eine Eigenstruktur zu bilden und hiermit eine Strukturzerstörung überhaupt zu ermöglichen, muß das Lösungsmittel einen möglichst hohen Assoziationsgrad besitzen. Nach 3.3.5 haben den höchsten die Lösungsmittel Formamid und DMSO, einen hohen Wasser, PC, TMSO_2 und, mit Einschränkung, Methanol. Das sind genau die Lösungsmittel mit den höchsten E_T -Werten.

Klammert man, wie schon in den vorigen Artikeln geschehen, die Lösungsmittel PC und TMSO_2 aus, so ist die Übereinstimmung zwischen Assoziationsgrad und Grad der Quellung vernetzter Austauscher gut. Die auch sonst aus der Reihe der hochsiedenden aprotonischen Lösungsmittel herausfallenden Stoffe PC und TMSO_2 besitzen anscheinend eine Eigenstruktur, bei deren Zerstörung durch Auflösen von Ionen in diesen Lösungsmitteln nur wenig Entropie gewonnen wird. Andererseits werden in dem tiefsiedenden Lösungsmittel Acetonitril ($\Delta S_0 = 21,9!$) beachtliche Quellvolumina V_q der Anionenaustauschersalze erreicht (Versuche Nr. 56, 71 und 80). Es treten also wieder stoffspezifische Effekte auf, die sich durch das heutige Wissen noch nicht erklären lassen.

Insgesamt ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der Eigenstruktur der Lösungsmittel und der Quellung der Austauscher folgendes Bild:

Je komplizierter die Eigenstruktur eines Lösungsmittels ist, desto größer ist seine Tendenz, Ionenaustauscher zu quellen. Lügen noch die kalorischen Daten der Quellung von Ionenaustauschern in nichtwässrigen Lösungsmitteln vor, so ließe sich - bei Einsatz verschieden vernetzter Ionenaustauscher in den verschiedensten Beladungsarten - mittels der Quellung eine Untersuchungsmethode entwickeln, um die Eigenstruktur der ionisierenden Lösungsmittel zu erforschen.

Die trotz kleinerem E_T -Wert des Formamids stärkere Quellung in diesem Lösungsmittel, verglichen mit Wasser, zeigt, daß

Formamid eine kompliziertere Eigenstruktur haben muß als Wasser. Dies bezieht sich auf die Quellvolumina. Durch die kleineren Solvatationszahlen werden bei Quellung in Formamid viel weniger Wasserstoffbrücken des Lösungsmittels geöffnet als in Wasser; durch die kleineren Solvatationszahlen der Austauscher in Formamid entstehen aber auch viel weniger neue Bindungen zwischen Ionen und Lösungsmittel.

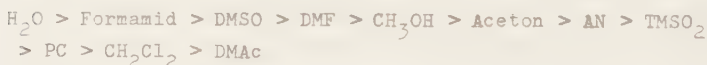
4.3.11 Die Abhängigkeit der Quellung von Ionenaustauschern von Basizität und Donizität der Lösungsmittel - Skala der Basizität der Lösungsmittel aus der Quellung von $S 100 H^+$

Die Basizität eines Stoffes ist gewöhnlich definiert als seine Neigung, Protonen anzulagern. Gemessen ist sie in der Regel in verdünnter wässriger Lösung und dadurch in direkte Beziehung gesetzt zur Basizität des Wassers; /5/, /7/.

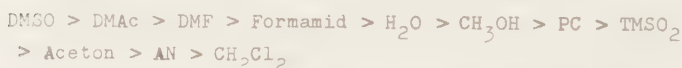
Wie jedoch schon in 3.3.10 beschrieben, ist eine Eigenschaft eines Stoffes in verdünnter Lösung nicht identisch mit derselben Eigenschaft, wenn der untersuchte Stoff als Reinsubstanz vorliegt. Für einen Vergleich der Basizität verschiedener Lösungsmittel sind also nur Reihen von Werten sinnvoll, welche bei Verwendung der zu untersuchenden Lösungsmittel als Solvens gewonnen wurden. Da das Schrifttum sich in diesem Punkt als unbefriedigend erwies, wurden in 3.3.10.3 Vorschläge gemacht, wie solche Versuche zur Bestimmung der Basizität von Lösungsmitteln anzustellen wären. Gutmann hat eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Donizität der Lösungsmittelmoleküle mitgeteilt, doch ist die Donizität nicht identisch mit der Basizität, obwohl zweifellos erhebliche Ähnlichkeit besteht. Ein Vergleich von Donizität und Basizität findet sich in 3.3.10.1.

Zwischen der Quellung eines stark sauren, vernetzten Austauschers in der H^+ -Form und der Basizität bzw. Donizität des Quellmittels muß eine Beziehung bestehen, weil die Quellung gegen den Widerstand der Austauschermatrix erfolgt, größere Quellung also eine größere Tendenz der Solvatbildung des Protons anzeigt. Die gemessene Eigenschaft steht infolge der Mengenverhältnisse von Austauscher und Quellmittel zwischen Basizität und Donizität.

Ein Vergleich der Basizitätswerte von protonischen und aprotonischen Lösungsmitteln aus der Quellung von S 100 H^+ wäre möglich, wenn die Solvatation der Ankergruppe durch die protonischen Lösungsmittel bekannt wäre. Dies ist aber vorerst nicht der Fall. Auf der anderen Seite kann man argumentieren, daß auch das Anionensolvat genauso zur Quellung des Austauschers beiträgt wie das Kationensolvat; man kann also in erster Näherung, ungeachtet des Zustands des Quellmittels, protonische und aprotonische Lösungsmittel danach charakterisieren, wie stark sie den sauren Austauscher anquellen. Es ist auch hier wieder sinnvoller, die Quellvolumina zu vergleichen, nicht die Solvatzahlen. Man kann dann empirisch, bezogen auf einen bestimmten Austauschertyp in H^+ -Form, z. B. S 100 H^+ , die Basizität von Lösungsmitteln in ml/val angeben und kommt zu folgender Reihe:



Die Reihe der Donizität der Stoffe gegen $SbCl_5$ ist nach V. Gutmann folgende; /76/:



Sieht man von Verschiebungen in der Reihenfolge, z.B. durch die Anionensolvatation am Austauscher sowie sich am DMAC zeigende Sondereffekte, ab, so ist die Ähnlichkeit der Reihen nicht zu übersehen. Insbesondere lassen sich aus den Quellwerten des S 100 H^+ ablesen:

Die große Basizität von DMSO, die etwas kleinere von DMF, die mittlere des Methanols, die bereits unter der des Wassers liegt, die recht kleine von AN und die schon sehr geringe von PC und $TMSO_2$.

Die Reihe von Gutmann zeigt u. a. auch deshalb eine etwas verschiedene Reihenfolge, weil die Weichheit der Moleküle in diese verstärkt eingeht. Auch dies wurde bereits in 3.3.10.1 diskutiert.

Wie aus den Werten von R_{mol} und α der Tabelle 3.3.3 abzulesen, ist die Weichheit der zu den Quellungsversuchen verwendeten Lösungsmittel größer bis viel größer als die Weichheit des

Wassers. Nach dem Konzept von Pearson müßte sich deshalb zeigen, daß Ionenaustauscher, welche ein großes, weiches Gegenion enthalten, mit zunehmender Weichheit des Quellmittels stärker quellen.

Der oben beschriebene Vergleich der Quellwerte des $S\ 100\ H^+$ bezog sich auf die Basizität der Lösungsmittel gegenüber dem extrem harten Ion H^+ . In dieser Reihe spielte die Weichheit des Lösungsmittels nur eine sekundäre Rolle.

Die durchgeführten Quellungsversuche lassen sich auch zur Aufstellung einer Reihe der Weichheit der Lösungsmittel verwenden. Zur Unterdrückung des Einflusses der Basizität verwendet man einen Anionenaustauscher mit einem Gegenion hoher Polarisierbarkeit, etwa SCN^- , J^- oder ClO_4^- . Nach allem bisher Bekannten ist die Ankergruppe der Anionenaustauscher unsolvatisiert. Die Quellung ist also auf die Solvation des Anions zurückzuführen.

Aus der Reihe der Quellvolumina des Austauschers $M\ 500\ ClO_4^-$ ergibt sich folgende Reihe der Weichheit der Lösungsmittel:

$TMSO_2 < H_2O < CH_2Cl_2 < CH_3OH < Aceton < PC < Formamid < AN$
 $< DMF < DMSO$

Ein Vergleich mit R_{mol} bzw. α der Lösungsmittel (Tabelle 3.3.3) zeigt folgendes: Die Lösungsmittel CH_2Cl_2 , PC und $TMSO_2$ fallen wieder, wie weiter vorn, infolge materialspezifischer Eigenschaften aus dem Vergleich heraus. Diese Lösungsmittel zeigen keine große Tendenz mehr zur Solvation von Ionen, was sich auch noch bei Ionen von der Größe und Weichheit des ClO_4^- ($R_{mol} = 13,25$; $\alpha = 5,25 \cdot 10^{-24}\ cm^3$) bemerkbar macht. Wahrscheinlich würden diese Lösungsmittel sich bei Quellungsversuchen an einem Anionenaustauscher mit noch größerem und weicherem Gegenion, etwa $B(Ph)_4^-$, viel besser einordnen. Die geringe ionisierende Kraft des Acetons ($DK = 20,7$) und damit seine schwächere Solvationstendenz machen sich ebenfalls bereits bemerkbar. Die übrigen Werte zeigen die erwartete Verteilung; insbesondere ist die rasche Zunahme der Weichheit von Wasser über Methanol zu Formamid (man vergleiche mit den Quellwerten von $M\ 500\ Cl^-$ in diesen Lösungsmitteln) klar er-

sichtlich. Interessant ist ferner die große Quellung von $M\ 500\ ClO_4^-$ in DMSO, die wieder zeigt, daß dieses Lösungsmittel trotz seiner großen Basizität größere Anionen gut bis sehr gut solvatisiert. Nach der sehr allgemeinen Theorie von Pearson wäre dies nicht zu erwarten, da ClO_4^- keine Säure ist. Man vergleiche auch mit der überraschend großen Quellung von $M\ 500\ OH^-$ in DMSO (Versuch Nr. 102).

5. Die Gleichgewichtsversuche

5.1. Die Durchführung der Gleichgewichtsversuche

5.1.1. Das Verfahren zur Durchführung von Gleichgewichtsversuchen.

Die Gleichgewichtsversuche wurden ebenso wie die Quellungsversuche in Gefäßen mit Polyäthylendeckel durchgeführt, jedoch waren diese etwas größer als die Gefäße für die Quellungsversuche. Trockener Austauscher wurde mit 0,1normaler Salzlösung umgesetzt. Er lag in einer Schicht am Boden ausgebreitet, deren Durchmesser etwa das Zehnfache der Dicke betrug. Die Gefäße wurden mindestens einmal täglich umgeschüttelt, die Proben dann nach frühestens zwei Wochen aufgearbeitet. Auch diese Proben wurden nach Lösungsmitteln getrennt in Exsikkatoren über Kieselgel aufbewahrt.

Bei allen Versuchen waren das Verhältnis der in beiden Phasen vorhandenen Valmengen und das Mengenverhältnis der beiden Gegenionen - mit Ausnahme einiger Versuche am SP 100 in Acetonitril - eins oder nahe eins.

Die Lösungsphase war normalerweise zehntelnormal, nur bei einigen Umsetzungen des MP 500 ClO_4^- mit Lösungen von NaCl in aprotischen Lösungsmitteln wurde wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes eine gesättigte Lösung verwendet, deren Konzentration viel geringer als 0,1normal war.

5.1.2. Die Verhältnisse der Valmengen der beiden Gegenionen im Gleichgewichtsversuch am Ionenaustauscher

In einem System Ionenaustauscher / Salzlösung mit zwei Gegenionen sind, das Verhältnis der Stoffmengen betreffend, vier Fälle möglich:

- 1.) Das Verhältnis der Phasenmächtigkeiten ist ungleich eins, d. h., die Valmengen von Austauscher und Salz in Lösung sind verschieden; außerdem ist das Mengenverhältnis der beiden Gegenionen ungleich eins, d. h., dem Austauscher stehen verschiedene Valmengen der zwei Gegenionen zur Verfügung.

- 2.) Das Verhältnis der beiden Phasenmächtigkeiten ist ungleich eins; das Mengenverhältnis der Gegenionen ist eins.
- 3.) Das Verhältnis der Mächtigkeit beider Phasen ist eins; die Valmengen der beiden Gegenionen sind verschieden.
- 4.) Das Verhältnis der Mächtigkeit beider Phasen ist eins; ebenso ist das Verhältnis der Valmengen der beiden Gegenionen eins.

Daraus ist ersichtlich, daß im Fall 4.) die einfachsten und übersichtlichsten Verhältnisse herrschen. Für orientierende Versuche zur Feststellung der Selektivität von Ionenaustauschern in verschiedenen Medien war es deshalb sinnvoll, bei den Versuchen im Ansatz möglichst immer die Bedingungen nach 4.) zu verwirklichen. Unter diesen Bedingungen ist nicht nur der Ansatz des Versuches besonders einfach, weil man das eine Gegenion als Austauschersalz einwiegt, das andere als eine der Valmenge des Austauschersalzes entsprechende Menge zehnteilnormaler Salzlösung zusetzt, sondern es wird auch die Berechnung der Verteilungs- und Selektivitätskoeffizienten vereinfacht. Außerdem ist bei diesem Ionenverhältnis der erzielte Trenneffekt im Regelfall am größten.

Bei einem Vergleich der Trenneffekte in verschiedenen Lösungsmitteln an einem sonst gleichen System Austauscher/Lösung ist es notwendig, daß immer gleiche Bedingungen herrschen. Auch hierfür ist sinnvoll, immer möglichst einfache Versuchsbedingungen zu wählen.

Verteilungskoeffizient und Selektivitätskoeffizient

Es ist üblich, die Größe des Trenneffektes am Ionenaustauscher, wenn dieser die Wahl zwischen zwei Gegenionen hat, in Form des Selektivitätskoeffizienten anzugeben. Der Selektivitätskoeffizient, häufig auch Trennfaktor genannt, ist folgendermaßen definiert:

$$SK = \frac{x_{1A}}{x_{2A}} : \frac{x_{1L}}{x_{2L}} = \frac{x_{1A}}{x_{2A}} \cdot \frac{x_{2L}}{x_{1L}}$$

Hierin bedeuten:

x_{1A} und x_{2A} die Molenbrüche der am Austausch beteiligten Ionen

in der Austauscherphase,

x_{1L} und x_{2L} die Molenbrüche derselben Ionen in der mit der Austauscherphase im Gleichgewicht sich befindlichen Lösung. (Unter Molenbrüchen sind die Äquivalentprozente der Ionen einer Ladungsart in der jeweiligen Phase zu verstehen. Die Valmenge an Ionen ist die Mächtigkeit der Phase. In den Begriff der Mächtigkeit geht also die Menge an Austauschermatrix und/oder Lösungsmittel nicht ein. Der Begriff Molenbruch wurde verwendet, weil bei den vorliegenden Versuchen nur einwertige Ionen auftreten.)

Der Selektivitätskoeffizient steht in Beziehung zur Massenwirkungskonstante K chemischer Reaktionen, ist aber nicht mit ihr identisch. Weiterhin ist anzumerken, daß der Selektivitätskoeffizient keine Konstante ist, sondern auch bei einem sonst gleichen Paar von Gegenionen abhängt von der Art des Austauschers, der Konzentration der Lösung, der Art des nichtam Austausch beteiligten Ions in der Lösung und insbesondere vom Verhältnis der Molenbrüche der Gegenionen.

Der Verteilungskoeffizient im System Austauscher/Lösung ist genauso definiert wie bei sonstigen Verteilungsphänomenen:

$$VK_1 = \frac{c_{iA}}{c_{iL}} = \frac{x_{iA}}{x_{iL}}$$

Da bei der Ionenaustauscherverteilung die Mächtigkeit der beiden Phasen, zwischen denen die Verteilung stattfindet, gleichbleibt, kann man anstelle der Konzentrationen auch die Molenbrüche der beteiligten Ionen einsetzen. Die Aussage, daß die Phasen gleichmächtig bleiben, bezieht sich nur auf die Ionen in den Phasen, nicht auf das Lösungsmittel. Weiterhin ist wechselnde Neutralsalzsorption in der Austauscherphase nicht berücksichtigt.

Für den Verteilungskoeffizienten gilt ebenfalls, daß er keine Konstante ist, sondern Abhängigkeit von den beim Selektivitätskoeffizienten erwähnten Faktoren zeigt.

Die Beziehung zwischen den Verteilungskoeffizienten der beiden am Austausch beteiligten Ionen ist:

$$VK_1 = \frac{x_{1A}}{x_{1L}} \quad VK_2 = \frac{x_{2A}}{x_{2L}}$$

Dies gilt, weil, wie oben erwähnt, die Gesamtmächtigkeit beider Phasen an Ionen gleich bleibt. Vergleicht man die Verteilungskoeffizienten mit dem Selektivitätskoeffizienten, so ist folgender Zusammenhang zu sehen:

$$K = \frac{x_A \cdot x_L}{x_L \cdot x_A} = VK_1 \cdot \frac{1}{VK_2}$$

Dies gilt, wenn Phasen- und Ionenverhältnisse ungleich eins sind.

Eine besonders übersichtliche Beziehung zwischen den Verteilungskoeffizienten und dem Selektivitätskoeffizienten stellt sich ein, wenn sowohl das Verhältnis der Phasenmächtigkeiten als auch das der Ionen eins ist. Es gilt dann:

$$K = \frac{1}{K} ; \quad K = (VK_1)^2$$

An sich ist durch die Angabe des Selektivitätskoeffizienten Richtung und Größe des Trenneffekts im System Austauscher / Salzlösung ausreichend bestimmt. Warum bei den Versuchen auch der Verteilungskoeffizient angegeben wurde, hat folgende Gründe:

Da er ein Produkt aus den Quotienten der Molenbrüche ist, fällt der Selektivitätskoeffizient schon bei kleinen Trenneffekten zahlenmäßig recht groß aus. Hierdurch wird eine Trennwirkung vorgetäuscht, die insbesondere dann nicht mehr vorhanden ist, wenn eines der zu trennenden Ionen nur mehr in Spuren vorliegt. Dieser Fall tritt aber beim präparativen Arbeiten mit Ionenaustauschern, beispielsweise in der Kerntechnik, häufig auf. Es ist also bei einem Verhältnis der Gegenionen, das stark von eins abweicht, zweckmäßig, den Verteilungskoeffizienten anzugeben.

Weiterhin ist es zweckmäßig, ihn anzugeben, wenn das Verhältnis der Phasenmächtigkeiten stark von eins abweicht. Ein solches System weist zunehmende Ähnlichkeit zu einem normalen Verteilungssystem auf.

Schließlich ist es nützlich, den Verteilungskoeffizienten eines Systems Ionenaustauscher/Salzlösung mit den bei Verteilungen in anderen Mehrphasensystemen beobachteten Koeffizienten vergleichen zu können.

5.1.4 Analytik der Gleichgewichtsversuche

Bei Gleichgewichtsversuchen an Ionenaustauschern wäre es an sich empfehlenswert, beide Gegenionen sowohl in der Austauschphase wie in Lösung quantitativ zu bestimmen. Bei längeren Versuchsreihen stößt dies jedoch praktisch auf große Schwierigkeiten. So ist es beispielsweise nicht möglich, ohne Flammenphotometer routinemäßig mehrere Alkaliionen nebeneinander zu bestimmen. Flammenphotometrische Bestimmungen weisen überdies verschiedene Fehler auf, die zur Anwendung von Korrekturfaktoren zwingen. Da man die Austauschphase mit einer Salzlösung erschöpfend eluieren muß, enthält ein Teil der Analysen einen reichlichen Anteil eines weiteren Ions, beispielsweise im Fall der Bestimmung der Alkalien Calcium, welches die flammenphotometrische Bestimmung beeinflusst. Bei unseren Versuchen war zusätzlich mit Komplikationen durch Reaktionen der organischen Lösungsmittel zu rechnen.

Aus oben genannten Gründen ist es bei Gleichgewichtsversuchen an Kationenaustauschern üblich, möglichst ein Gegenion so zu wählen, daß es leicht bestimmt werden kann. Neben dem Ammoniumion bietet sich hierzu insbesondere das Wasserstoffion an. Es wurde deshalb auch bei fast allen unseren Gleichgewichtsversuchen an Kationenaustauschern als eines der Gegenionen verwendet.

Für Gleichgewichtsversuche an Anionenaustauschern gelten ähnliche Überlegungen. Eine analytische Bestimmung mehrerer Halogenide nebeneinander in Gegenwart eines zum Eluieren verwendeten Ions, etwa Sulfat, sowie organischem Lösungsmittel ist routinemäßig sehr mühsam. Ist eines der Gegenionen, z. B. ein Halogenid, Pseudohalogenid, Sulfat, leicht bestimmbar, so wählt man als zweites Gegenion zweckmäßigerweise eines, welches die Bestimmung der o.g. Anionen nicht stört. Bei unseren Versuchen wurde als zweites Gegenion stets Perchlorat verwendet. Dies war auch deshalb sinnvoll, weil Perchlorate in Lösung leicht in Ionen zerfallen und in nichtwässrigen Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus diesen Gründen wurde das Perchloration auch bei den Kationenaustauscherversuchen als nichtbeteiligtes Ion in Lösung verwendet.

Wird nur eines der Ionen bestimmt, ist dringend zu empfehlen, wenigstens dieses eine in beiden Phasen zu bestimmen. Es ist also notwendig, die Gegenionen im Austauscher mit einem Überschuß eines dritten Ions zu eluieren.

Bei der Aufarbeitung der Versuche wurde folgendermaßen vorgegangen:

Nach Beendigung des Gleichgewichtsversuchs wurde die Lösung vom Austauscher abgesaugt und dieser kurz mit dem jeweiligen Lösungsmittel gewaschen; das Waschmittel wurde der Lösung zugefügt. Nach Verdünnung der Lösung mit Wasser wurde eines der Gegenionen - bei Kationenaustauschern Wasserstoff, bei Anionenaustauschern ein Halogenidion - in der üblichen Form durch Titration bestimmt.

Zur Bestimmung der Ionen im Eluat wurden die Kationenaustauscher mit wässriger NaCl-Lösung, die Anionenaustauscher mit NaNO_3 - oder NaClO_4 -Lösung erschöpfend eluiert und die Ionen wie oben titriert.

Bei Kationenaustauscherversuchen wurde der Wasserstoff gegen Bromthymolblau titriert, wobei der Kohlendioxidfehler berücksichtigt wurde. Es wurden bei der Bestimmung also auch evtl. gebildete schwächere Säuren erfaßt. Bei einem Teil der Kationenaustauscherversuche wurde etwas weniger Wasserstoff gefunden als eingesetzt, ganz vereinzelt auch etwas mehr. Diese Abweichungen sind unserer Ansicht nach stets auf Reaktionen im System Austauscher/Lösung zurückzuführen. Versuche, bei denen viel Wasserstoff verloren ging, wurden verworfen, wie an anderer Stelle beschrieben.

Bei Anionenaustauscherversuchen wurden die Halogenide und SCN^- nach Mohr titriert. Durch das anwesende organische Lösungsmittel traten keine Störungen ein außer im Falle des Acetonitrils (starke $\text{Ag-CH}_2\text{CN}$ -Bindung). Die eingesetzten Halogenide wurden fast stets in der eingesetzten Menge wieder gefunden. Zur Bestimmung des Wasserstoffs in den Carboxyl-austauschern wurde nach Beendigung des Gleichgewichtsversuchs der von der Lösung getrennte Austauscher mit einer bekannten Menge Natronlauge versetzt und nach 24 Stunden gegen Thymolphthalein titriert. Das verschwundene OH^- entspricht dann dem Gehalt des Austauschers an COOH -Gruppen.

5.1.2 Die Berechnung der Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche:

Es wurde stets davon ausgegangen, daß (infolge großer Beständigkeit der Austauscher und sorgfältiger Bestimmung der Beladungswerte) die durch den Austauscher ins System gebrachte Ionenmenge keinen Fehler enthielt. Wurde ein Ion im Austauscher direkt aus dem Eluat bestimmt, so ergibt sich aus der Differenz das zweite Gegenion im Austauscher und die Menge des Ions in Lösung, welches der Austauscher an die Lösung abgegeben hat. Wird nun noch ein Ion in Lösung bestimmt, so ist man gegen gröbere Fehler beim Versuch gut abgesichert. Berechnete und gemessene Valmengen der einzelnen Ionen in den beiden Phasen müssen übereinstimmen.

Wie schon erwähnt, wurde bei einem Teil der Versuche an Kationenaustauschern weniger Wasserstoff wiedergefunden als eingesetzt. In diesem Fall wurde bei der Berechnung folgendermaßen vorgegangen:

Die Valmenge der Austauscherphase wurde als gegeben angesehen. Da der Wasserstoff im Austauscher bestimmt wurde, ergibt sich hieraus rechnerisch die Valmenge des Alkaliions im Austauscher und die Valmenge des Alkaliions in Lösung. Diese ist gleich der Valmenge Wasserstoff im Austauscher, falls nicht auch in der Lösung dem Versuchssystem weitere Alkaliionen zugesetzt wurden. Falls keine Veränderungen im Protonengehalt des Systems aufgetreten sind, müssen sich die Protonen in Lösung in einer Valmenge finden, die der Differenz von Gesamtvalmenge der Lösungsmittelphase und der Valmenge der Lösungsmittel Phase an Alkaliionen oder auch der Differenz von Gesamtvalmenge der Lösungsmittelphase und der Valmenge an H^+ im Austauscher entspricht. Im einfachsten Fall, wenn Ionen- und Phasenverhältnis beim Versuch beide gleich eins waren, ist die Valmenge des Protons in Lösung gleich der Valmenge des Alkaliions in der Austauscherphase.

Verluste an Protonen wurden dahingehend interpretiert, daß durch Zersetzungserscheinungen die Mächtigkeit der Lösungsmittelphase abgenommen hat; in diesem Fall war also das Verhältnis der Mächtigkeiten beider Phasen nicht mehr eins wie ursprünglich vorgesehen. Dies wurde bei der Berechnung von Verteilungs- und Selektivitätskoeffizient stets berücksich-

tigt. Bei Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Valmengen einzelner Ionen wurden also immer die gemessenen Werte in die Rechnungen eingesetzt.

Das Einsetzen der analytisch gefundenen bzw. berechneten Valmengen der einzelnen Ionen in die Formeln von VK und SK.

Besonders einfach sind die Verhältnisse, wenn die beiden Phasen gleich groß sind und gleiche Valmengen beider Ionen vorliegen: $\sum n_A = \sum n_L$; $\sum n_1 = \sum n_2$.

$$VK = \frac{x_{1A}}{x_{1L}} = \frac{n_{1A} / \sum n_A}{n_{1L} / \sum n_L}$$

Daraus ergibt sich also:

$$VK_1 = \frac{n_{1A}}{n_{1L}} = \frac{n_{2L}}{n_{2A}} = \frac{1}{VK_2}$$

$$SK = \frac{x_{1A}}{x_{1L}} \cdot \frac{x_{2L}}{x_{2A}}$$

ergibt sich wie oben zu:

$$SK = \frac{n_{1A}}{n_{1L}} \cdot \frac{n_{2L}}{n_{2A}}$$

Man kann also zur Berechnung beider Koeffizienten statt der Molenbrüche gleich die Valmengen einsetzen.

Ist das Phasenverhältnis ungleich eins, so ergibt sich:

für den Verteilungskoeffizienten

$$VK_1 = \frac{n_{1A} / \sum n_A}{n_{1L} / \sum n_L}$$

für den Selektivitätskoeffizienten

$$SK = \frac{n_{1A} / \sum n_A \cdot n_{2L} / \sum n_L}{n_{1L} / \sum n_L \cdot n_{2A} / \sum n_A}$$

also wieder

$$SK = \frac{n_{1A}}{n_{1L}} \cdot \frac{n_{2L}}{n_{2A}}$$

5.2 Die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche

5.2.1 Erklärung der Angaben in den Spalten der Tabellen

Im Teil Versuchsbedingungen sind Art des vorgelegten Austauschers, sein Gegenion, Art und Konzentration der vorgelegten Lösung und das Lösungsmittel des jeweiligen Versuchs angegeben. Der kleinere Beladungswert des SP 100 H^+ in den Versuchen Nr. 53 bis 55 kommt dadurch zustande, daß ein nicht völlig getrockneter Austauscher verwendet wurde.

Im Teil Versuchsergebnisse wurde als Ion I gewöhnlich das Ion angeführt, welches in Austauscher- wie Lösungsphase durch Messung bestimmt wurde. In der Spalte 'Bestimmungsart' bedeutet g, daß der Wert gemessen wurde, b, daß es sich um einen errechneten Wert handelt. Die Berechnungsweise ist in 5.1.5 beschrieben.

Die 'Art des Verteilungs- bzw. Selektivitätskoeffizienten' gibt die Stellung der Ionen, auf die sich der jeweilige Koeffizient bezieht, in Zähler und Nenner an. Dabei bedeuten Index A Ion in der Austauscherphase, Index L Ion in der Lösungsphase. Der jeweilige Koeffizient ergibt sich so, daß für die Ionenpaare der Ionen die Molenbrüche derselben Ionen in der jeweiligen Phase eingesetzt werden. Zur Berechnung siehe Abschnitt 5.1.5.

Sind die Werte von Verteilungs- und Selektivitätskoeffizient eingeklammert, so soll dies ausdrücken, daß wahrscheinlich kein Gleichgewicht erreicht wurde. Extreme Werte der Koeffizienten bedeuten nicht immer, daß kein Gleichgewicht vorliegt; Beispiele hierfür sind die Versuche Nr. 8 und 17.

5.2.2 Die Tabellen mit den Gleichgewichtsversuchen

5.2.2.1 Gleichgewichtsversuche mit Kationenaustauschern

Versuche Nr.	1 bis 27	S. 99
Nr.	28 bis 58	S. 100
Nr.	59 bis 82	S. 101

5.2.2.2 Gleichgewichtsversuche mit Anionenaustauschern

Versuche Nr.	83 bis 105	S. 102
Nr.	106 bis 129	S. 103

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen										Versuchsergebnisse										Bemerkungen					
	Austauscherphase				flüssige Phase				im Austauscher gefundene Ionen				in der Lösung gefundene Ionen				Verteilungs-koeffizient		Selektivitäts-koeffizient			Reaktion				
	Typ	Gegenion	Beladungs-wert	Menge	Salz bzw. Säure	in Lösungs-mittel	Volumen d. flüssig. Phase in ml	Menge d. Salzes/d. Säure in mval	I		II		I		II		Art**	Wert	Art**	Wert						
									Art	Menge in mval	Best-Art*	Art	Menge in mval	Best-Art*	Art	Menge in mval							Best-Art*			
1	SP100	Li ⁺	4,94	0,1877	0,927	0,1 n HClO ₄	Wasser	9,27	0,927	H ⁺	0,460	g	Li ⁺	0,467	b	H ⁺	0,460	g	Li ⁺	0,460	b	Li ⁺ /Li ⁺ _{aq}	1,015	Li ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Li ⁺	1,015	+
2	SP100	Na ⁺	4,575	0,2608	1,193	0,1 n HClO ₄		12,00	1,200	H ⁺	0,525	g	Na ⁺	0,668	b	H ⁺	0,670	g	Na ⁺	0,525	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	1,280	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	1,624	+
3	SP100	K ⁺	4,26	0,5214	2,220	0,1 n HClO ₄		22,20	2,220	H ⁺	0,920	g	K ⁺	1,300	b	H ⁺	1,308	g	K ⁺	0,920	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	1,413	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	2,010	+
4	SP100	Ag ⁺	3,294	0,2967	0,977	0,1 n HClO ₄		9,80	0,980	H ⁺	0,277	g	Ag ⁺	0,700	b	H ⁺	0,700	g	Ag ⁺	0,175	g	Ag ⁺ /Ag ⁺ _{aq}	2,53	Ag ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Ag ⁺	6,39	+
5	SP100	Na ⁺	4,575	0,2574	1,177	0,1 n HClO ₄		11,78	1,178	H ⁺	0,522	g	Na ⁺	0,655	b	H ⁺	0,656	g	Na ⁺	0,522	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	1,255	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	1,576	+
6	SP100	H ⁺	5,04	0,2028	1,022	0,1 n NaClO ₄		10,22	1,022	H ⁺	0,455	g	Na ⁺	0,567	b	H ⁺	0,546	g	Na ⁺	0,455	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	1,247	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	1,495	+ 1)
7	SP100	K ⁺	4,26	0,2306	0,992	0,1 n NaClO ₄		9,75	0,975	Na ⁺	0,391	b	K ⁺	0,591	b	Na ⁺	0,584	b	K ⁺	0,391	g	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	1,446	K ⁺ ·Na ⁺ /Na ⁺ ·K ⁺	2,257	+
8	CNP	K ⁺	7,50	0,2333	1,750	0,1 n HClO ₄	17,50	1,750	H ⁺	1,595	b	K ⁺	0,155	b	H ⁺	0,155	g	K ⁺	1,595	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	0,097	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	0,0094	+ H ⁺ K	
9	SP100	Li ⁺	4,94	0,2750	1,358	0,1 n HClO ₄	Methanol	13,60	1,360	H ⁺	0,730	g	Li ⁺	0,628	b	H ⁺	0,640	g	Li ⁺	0,730	b	Li ⁺ /Li ⁺ _{aq}	0,862	Li ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Li ⁺	0,754	+
10	SP100	Na ⁺	4,575	0,2842	1,300	0,1 n HClO ₄		13,10	1,310	H ⁺	0,375	g	Na ⁺	0,925	b	H ⁺	0,940	g	Na ⁺	0,375	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	2,486	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	6,18	+
11	SP100	K ⁺	4,26	0,3218	1,370	0,1 n HClO ₄		13,70	1,370	H ⁺	0,472	g	K ⁺	0,899	b	H ⁺	0,888	g	K ⁺	0,472	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	1,905	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	3,615	+ 2)
12	SP100	Ag ⁺	3,294	0,2752	0,907	0,1 n HClO ₄		9,10	0,910	H ⁺	0,070	g	Ag ⁺	0,837	b	H ⁺	0,840	g	Ag ⁺	0,070	b	Ag ⁺ /Ag ⁺ _{aq}	11,98	Ag ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Ag ⁺	14,34	+
13	SP100	Na ⁺	4,575	0,1790	0,819	0,1 n HClO ₄		8,20	0,820	H ⁺	0,232	g	Na ⁺	0,587	b	H ⁺	0,598	g	Na ⁺	0,232	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	2,530	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	6,52	+
14	SP100	H ⁺	5,04	0,1730	0,872	0,1 n NaClO ₄		8,65	0,865	H ⁺	0,270	g	Na ⁺	0,602	b	H ⁺	0,565	g	Na ⁺	0,263	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	2,270	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	4,790	+ 3)
15	SP100	H ⁺	5,04	0,3764	1,897	0,1 n NaClO ₄		18,98	1,898	H ⁺	0,602	g	Na ⁺	1,244	b	H ⁺	1,244	g	Na ⁺	0,654	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	2,149	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	4,438	+
16	SP100	K ⁺	4,26	0,2358	1,004	0,1 n NaClO ₄	10,00	1,000	Na ⁺	0,393	b	K ⁺	0,611	b	Na ⁺	0,607	b	K ⁺	0,393	g	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	1,549	K ⁺ ·Na ⁺ /Na ⁺ ·K ⁺	2,401	+ 4)	
17	CNP	K ⁺	7,50	0,2246	1,684	0,1 n HClO ₄	16,85	1,685	H ⁺	1,535	b	K ⁺	0,149	b	H ⁺	0,150	g	K ⁺	1,535	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	0,097	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	0,0094	+ H ⁺ K	
18	SP100	Li ⁺	4,94	0,1949	0,963	0,08 n HClO ₄	Formamid	9,63	0,762	H ⁺	0,025	g	Li ⁺	0,938	b	H ⁺	0,785	g	Li ⁺	0,025	b	Li ⁺ /Li ⁺ _{aq}	31,55	Li ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Li ⁺	1177,0	+
19	SP100	Na ⁺	4,575	0,1373	0,628	0,08 n HClO ₄		6,33	0,506	H ⁺	0,010	g	Na ⁺	0,618	b	H ⁺	0,510	g	Na ⁺	0,010	b	Na ⁺ /Na ⁺ _{aq}	51,2	Na ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·Na ⁺	3152,0	+
20	SP100	K ⁺	4,26	0,643	2,740	0,08 n HClO ₄		27,40	2,192	H ⁺	0,040	g	K ⁺	2,700	b	H ⁺	2,360	g	K ⁺	0,040	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	59,1	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	3983,0	+
21	SP100	Ag ⁺	3,294	0,1408	0,464	0,08 n HClO ₄		4,64	3,710	H ⁺	Spur	g	Ag ⁺	—	—	H ⁺	0,360	g	Ag ⁺	—	—	—	—	—	—	+ 5)
22	SP100	H ⁺	5,04	0,2540	1,280	0,1 n NaClO ₄		12,70	1,270	H ⁺	0,010	g	K ⁺	1,27	b	H ⁺	0,574	g	K ⁺	0,010	b	K ⁺ /K ⁺ _{aq}	70,1	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	8745,0	+
23	S 100	K ⁺	4,26	0,2229	0,949	0,1 n NaClO ₄		9,50	0,950	Na ⁺	0,000	b	K ⁺	0,949	g	Na ⁺	0,950	g	K ⁺	0,000	g	—	—	—	—	—
24	SP100	K ⁺	4,26	0,6082	2,592	0,1 n NaClO ₄		25,73	2,573	Na ⁺	1,108	g	K ⁺	1,484	g	Na ⁺	1,465	b	K ⁺	1,108	b	—	1,33	K ⁺ ·Na ⁺ /Na ⁺ ·K ⁺	1,77	+
25	CNP	K ⁺	7,50	0,2017	1,512	0,08 n HClO ₄	15,14	1,210	H ⁺	0,850	g	K ⁺	0,662	b	H ⁺	0,360	g	K ⁺	0,850	b	—	0,623	K ⁺ ·H ₂ ⁺ /H ⁺ ·K ⁺	0,330	+ 6)	
26	CNP	K ⁺	4,57	0,1578	0,721	0,08 n HClO ₄	7,20	5,760	H ⁺	0,360	g	K ⁺	0,361	b	H ⁺	0,240	g	K ⁺	0,360	b	—	0,632	K ⁺ ·Na ⁺ /Na ⁺ ·K ⁺	0,670	+	
27	SP100	K ⁺	4,26	0,3018	1,324	0,1 n NaClO ₄ + 0,1 n KClO ₄	6,38	0,638	Na ⁺	0,376	b	K ⁺	0,948	g	Na ⁺	0,262	b	K ⁺	1,014	b	—	0,898	K ⁺ ·Na ⁺ /Na ⁺ ·K ⁺	0,652	+ K < Na	

1) ein weiterer Versuch, bei dem nur H₂⁺ bestimmt wurde, ergab: VK = 1,183, SK = 1,400

2) AT-Poren durch KClO₄ verstopft.

3) zu wenig H⁺ gefunden

4) Gleichgewicht nicht erreicht, da AT durch KClO₄ verklebt

5) reichlich Ag ausgefallen

6) Wert sehr verschieden von den in H₂O und CH₃OH gefundenen Werten.

* Bestimmungsort: g = gemessen, b = berechnet

** A = Austauscher, L = Lösung

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen										Versuchsergebnisse										Bemerkungen				
	Austauscherphase				flüssige Phase				im Austauscher gefundene Ionen				in der Lösung gefundene Ionen				Verteilungs-koeffizient		Selektivitäts-koeffizient			Reaktion			
	Typ	Gegenion	Beladungs-wert in mval/g	Menge in g in mval	Salz bzw. Säure in Lösungsmittel	Volumen d. flüssigen Phase in ml	Menge d. Salzes/d. Säure in mval	I		II		I		II		Art**	Wert	Art**	Wert						
								Art	Menge in mval	Best-Art	Art	Menge in mval	Best-Art	Art	Menge in mval					Best-Art			Art	Menge in mval	Best-Art
28	S 100	Li ⁺	4,94	0,1588	0,785	0,1n HClO ₄	7,85	0,785	H ⁺	0,277	g	Li ⁺	0,508	b	H ⁺	0,545	g	Li ⁺	0,277	b	1,92	Li _A ⁺ /Li _L ⁺	Li _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Li _L ⁺	3,61	+
29	S 100	Li ⁺	4,94	0,3688	1,920	0,1n HClO ₄	19,20	1,920	H ⁺	0,589	g	Li ⁺	1,331	b	H ⁺	1,280	g	Li ⁺	0,589	b	2,23	—	—	4,91	+
30	SP 100	Li ⁺	4,94	0,2294	1,133	0,1n HClO ₄	11,35	1,135	H ⁺	0,408	g	Li ⁺	0,725	b	H ⁺	0,707	g	Li ⁺	0,408	b	1,75	—	—	3,08	+
31	S 100	Na ⁺	4,575	0,2078	0,950	0,1n HClO ₄	9,50	0,950	H ⁺	0,610	g	Na ⁺	0,340	b	H ⁺	0,340	g	Na ⁺	0,610	b	0,557	—	—	0,311	+
32	S 100	Na ⁺	4,575	0,3265	1,493	0,1n HClO ₄	14,93	1,493	H ⁺	0,778	g	Na ⁺	0,715	b	H ⁺	0,590	g	Na ⁺	0,778	b	0,842	Na _A ⁺ /Na _L ⁺	Na _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Na _L ⁺	0,696	+
33	SP 100	Na ⁺	4,575	0,3145	1,438	0,1n HClO ₄	14,40	1,440	H ⁺	0,670	g	Na ⁺	0,568	b	H ⁺	0,524	g	Na ⁺	0,670	b	0,633	—	—	0,393	+
34	S 100	K ⁺	4,26	0,3545	1,510	0,1n HClO ₄	15,10	1,510	H ⁺	0,920	g	K ⁺	0,590	b	H ⁺	0,538	g	K ⁺	0,920	b	0,619	—	—	0,376	+
35	SP 100	K ⁺	4,26	0,2565	1,092	0,1n HClO ₄	10,90	1,090	H ⁺	0,735	g	K ⁺	0,357	b	H ⁺	0,345	g	K ⁺	0,735	b	0,453	—	—	0,228	+
36	SP 100	Ag ⁺	3,294	0,2570	0,847	0,1n HClO ₄	8,45	0,845	H ⁺	0,728	g	Ag ⁺	0,119	b	H ⁺	0,125	g	Ag ⁺	0,728	b	0,165	Ag _A ⁺ /Ag _L ⁺	Ag _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Ag _L ⁺	0,028	+
37	SP 100	H ⁺	5,04	0,1698	0,855	0,1n NaClO ₄	8,50	0,850	H ⁺	0,525	g	Na ⁺	0,330	b	H ⁺	0,250	g	Na ⁺	0,520	b	0,631	Na _A ⁺ /Na _L ⁺	Na _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Na _L ⁺	0,302	+
38	S 100	K ⁺	4,26	0,1450	0,618	0,1n NaClO ₄	6,18	0,618	Na _A ⁺	0,000	b	K ⁺	0,618	b	Na _A ⁺	0,618	b	K ⁺	0,000	g	—	—	—	—	—
39	SP 100	K ⁺	4,26	0,2506	1,067	0,1n NaClO ₄	10,60	1,060	Na _A ⁺	0,229	b	K ⁺	0,838	b	Na _A ⁺	0,831	b	K ⁺	0,229	g	K _A ⁺ /K _L ⁺	3,69	K _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·K _L ⁺	13,28	+
40	CNP	Li ⁺	9,89	0,1914	1,892	0,1n HClO ₄	18,90	1,890	H ⁺	0,100	g	Li ⁺	1,792	b	H ⁺	1,790	g	Li ⁺	0,100	b	Li _A ⁺ /Li _L ⁺	(17,92)	Li _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Li _L ⁺	(3207)	+
41	CNP	Na ⁺	8,53	0,1960	1,672	0,1n HClO ₄	16,70	1,670	H ⁺	0,100	g	Na ⁺	1,572	b	H ⁺	1,570	g	Na ⁺	0,100	b	Na _A ⁺ /Na _L ⁺	(15,72)	Na _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Na _L ⁺	(2468)	+
42	CNP	H ⁺	10,50	0,1234	1,296	0,1n NaClO ₄	12,96	1,296	H ⁺	1,560	g	Na ⁺	0,000	b	H ⁺	0,000	g	Na ⁺	1,296	b	—	—	—	—	—
43	SP 100	Li ⁺	4,94	0,3736	1,844	0,109n CF ₃ CO ₂ H	16,82	1,834	H ⁺	0,000	g	Li ⁺	1,844	b	H ⁺	1,860	g	Li ⁺	0,000	b	—	—	—	—	—
44	S 100	K ⁺	4,26	0,3712	1,581	0,109n CF ₃ CO ₂ H	14,50	1,581	H ⁺	0,040	g	K ⁺	1,541	b	H ⁺	1,543	g	K ⁺	0,040	b	K _A ⁺ /K _L ⁺	(38,5)	K _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·K _L ⁺	(1486)	+
45	SP 100	K ⁺	4,26	0,3953	1,683	0,109n CF ₃ CO ₂ H	15,37	1,676	H ⁺	0,038	g	K ⁺	1,645	b	H ⁺	1,650	g	K ⁺	0,038	b	—	—	—	—	—
46	SP 100	K ⁺	4,26	0,2923	1,245	0,109n CF ₃ CO ₂ H	11,37	1,240	H ⁺	0,005	g	K ⁺	1,240	b	H ⁺	1,235	g	K ⁺	Spur	g	—	—	—	—	—
47	SP 100	Li ⁺	4,94	0,1419	0,701	0,0733n ClSO ₃ H	7,00	0,513	H ⁺	0,060	g	Li ⁺	0,641	b	H ⁺	0,453	g	Li ⁺	0,060	b	Li _A ⁺ /Li _L ⁺	(7,82)	Li _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Li _L ⁺	(807)	+
48	SP 100	Li ⁺	4,94	0,2003	0,989	0,115n ClSO ₃ H	8,63	0,993	H ⁺	0,400	g	Li ⁺	0,589	b	H ⁺	0,593	g	Li ⁺	0,400	b	1,478	—	—	2,183	+
49	SP 100	Na ⁺	4,575	0,1955	0,894	0,115n ClSO ₃ H	7,82	0,899	H ⁺	0,535	g	Na ⁺	0,359	b	H ⁺	0,364	g	Na ⁺	0,535	b	Na _A ⁺ /Na _L ⁺	0,675	Na _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Na _L ⁺	0,456	+
50	SP 100	K ⁺	4,26	0,2666	1,132	0,0733n ClSO ₃ H	11,30	0,828	H ⁺	0,275	g	K ⁺	0,857	b	H ⁺	0,553	g	K ⁺	0,275	b	(2,278)	—	—	(6,26)	+
51	SP 100	K ⁺	4,26	0,2023	0,862	0,115n ClSO ₃ H	7,40	0,862	H ⁺	0,550	g	K ⁺	0,312	b	H ⁺	0,312	g	K ⁺	0,550	b	K _A ⁺ /K _L ⁺	0,567	K _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·K _L ⁺	0,322	+
52	CNP	K ⁺	7,50	0,1659	1,244	0,115n ClSO ₃ H	10,81	1,244	H ⁺	0,000	g	K ⁺	1,244	b	H ⁺	1,356	g	K ⁺	0,000	b	—	—	—	—	—
53	SP 100	H ⁺	4,54	0,3038	1,378	0,1n LiClO ₄ + 0,1n HClO ₄	6,12 9,19	0,612 0,919	H ⁺	1,080	g	K ⁺	0,298	b	H ⁺	1,150	g	Li ⁺	0,314	b	1,054	—	—	1,01	+
54	SP 100	H ⁺	4,54	0,3214	1,459	0,1n LiClO ₄ + 0,1n HClO ₄	3,24 12,97	0,324 1,297	H ⁺	1,290	g	Li ⁺	0,169	b	H ⁺	1,320	g	Li ⁺	0,155	b	Li _A ⁺ /Li _L ⁺	1,211	Li _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Li _L ⁺	1,116	+
55	SP 100	H ⁺	4,54	0,4861	2,206	0,1n LiClO ₄ + 0,1n HClO ₄	2,45 22,05	0,245 2,205	H ⁺	2,100	g	Li ⁺	0,106	b	H ⁺	2,040	g	Li ⁺	0,139	b	0,847	—	—	0,741	+
56	SP 100	Na ⁺	4,575	0,4439	2,030	0,1n HClO ₄ + 0,1n NaClO ₄	2,03 18,27	0,203 1,827	H ⁺	0,077	g	Na ⁺	1,953	b	H ⁺	0,126	g	Na ⁺	1,904	b	1,026	—	—	1,678	+
57	SP 100	Na ⁺	4,575	0,4015	1,836	0,1n HClO ₄ + 0,1n NaClO ₄	3,67 14,69	0,367 1,469	H ⁺	0,215	g	Na ⁺	1,621	b	H ⁺	0,152	g	Na ⁺	1,604	b	Na _A ⁺ /Na _L ⁺	0,963	Na _A ⁺ ·H _L ⁺ /H _A ⁺ ·Na _L ⁺	0,681	+
58	SP 100	Na ⁺	4,575	0,2677	1,224	0,1n HClO ₄ + 0,1n NaClO ₄	4,90 7,34	0,490 0,734	H ⁺	0,318	g	Na ⁺	0,906	b	H ⁺	0,161	g	Na ⁺	1,052	b	0,854	—	—	0,436	+

1) AT stark verklumpt

2) Komplex Ag⁺ AN

3) kein Gleichgewicht, da Carboxylate
in AN sehr schwache Elektrolyte

4) Carbonsäure in AN

kein Elektrolyt

5) vermutlich kein Gleichgewicht

6) Gleichgewicht nicht erreicht,
da AT verklumpt

7) weißer Niederschlag

8) AT kein Elektrolyt

* Bestimmungsart: g = gemessen, b = berechnet

** A = Austauscher, L = Lösung

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen										Versuchsergebnisse														Bemerkungen
	Austauscherphase				flüssige Phase			im Austauscher gefundene Ionen				in der Lösung gefundene Ionen				Verteilungskoeffizient		Selektivitätskoeffizient		Reaktion					
	Typ	Gegenion	Beladungs- wert in mval/g	Menge in g in mval	Salz bzw. Säure	in Lösungs- mittel	Volumen d. flüssig. Phase in ml	Menge d. Salzes/d. Säure in mval	I		II		I		II		ArI ^{***}	Wert	ArI ^{***}		Wert				
									ArI	Menge in mval	Best.-ArI [*]	ArI	Menge in mval	Best.-ArI [*]	ArI	Menge in mval						Best.-ArI [*]	ArI	Menge in mval	
59	SP 100	Li ⁺	4,94	0,2252	1,112	0,1n HClO ₄		11,10	11,10	H ⁺ 0,360	g	Li ⁺ 0,752	b	H ⁺ 0,740	g	Li ⁺ 0,360	b	Li _A ⁺ / Li _L ⁺	2,067	Li _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Li _L ⁺	4,29	+	1)		
60	SP 100	Na ⁺	4,57s	0,2210	1,010	0,1n HClO ₄		10,10	10,10	H ⁺ 0,355	g	Na ⁺ 0,655	b	H ⁺ 0,655	g	Na ⁺ 0,355	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	1,844	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	3,40	+	1)		
61	SP 100	K ⁺	4,26	0,2191	0,933	0,1n HClO ₄	Azeton	9,30	9,30	H ⁺ 0,510	g	K ⁺ 0,423	b	H ⁺ 0,420	g	K ⁺ 0,510	b		0,827		0,683	+	1) 2)		
62	SP 100	H ⁺	5,04	0,1590	0,801	0,1n KSCN		7,95	7,95	H ⁺ 0,085	g	K ⁺ 0,716	b	H ⁺ 0,597	g	K ⁺ 0,085	b	K _A ⁺ / K _L ⁺	7,17	K _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · K _L ⁺	59,15	+	0,3)		
63	CNP	K ⁺	7,50	0,1768	1,325	0,1n HClO ₄		13,25	13,25	H ⁺ 0,355	b	K ⁺ 0,970	b	H ⁺ 0,970	g	K ⁺ 0,355	b		(2,73)		(7,47)	+	0,4)		
64	SP 100	H ⁺	5,04	0,2659	1,339	0,1n NaClO ₄		13,30	13,30	H ⁺ 0,548	g	Na ⁺ 0,791	b	H ⁺ 0,763	g	Na ⁺ 0,548	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	1,413	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	2,01	+			
65	SP 100	K ⁺	4,26	0,3283	1,338	0,1n NaClO ₄	DMSO	13,90	13,90	Na ⁺ 0,000	b	K ⁺ 1,398	b	Na ⁺ 1,390	b	K ⁺ 0,000	g	—	—	—	—	—	—		
66	CNP	H ⁺	10,50	0,1070	1,123	0,1n NaClO ₄		11,25	11,25	H ⁺ (1,405)	g	Na ⁺ 0,023	b	H ⁺ 0,025	g	Na ⁺ 1,908	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	0,023	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	0,0005	+	4)		
67	SP 100	Li ⁺	4,94	0,1558	0,770	0,104n Cl SO ₃ H		7,65	7,795	H ⁺ 0,004	g	Li ⁺ 0,766	b	H ⁺ 0,788	g	Li ⁺ 0,004	b	Li _A ⁺ / Li _L ⁺	(197)	—	—	—	—	5)	
68	SP 100	K ⁺	4,26	0,1669	0,711	0,104n Cl SO ₃ H		7,00	0,727	H ⁺ 0,000	g	K ⁺ 0,711	b	H ⁺ 0,727	g	K ⁺ 0,000	b	—	—	—	—	—	—		
69	SP 100	H ⁺	5,04	0,1742	0,878	0,1n NaClO ₄	DMF	8,70	0,870	H ⁺ 0,072	g	Na ⁺ 0,806	b	H ⁺ 0,752	g	Na ⁺ 0,072	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	10,50	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	116,9	+	6)		
70	SP 100	K ⁺	4,26	0,7920	3,373	0,1n NaClO ₄		33,50	3,350	Na ⁺ 0,000	b	K ⁺ 3,373	b	Na ⁺ 3,350	b	K ⁺ 0,000	g	—	—	—	—	—	—		
71	CNP	H ⁺	10,50	0,1644	1,725	0,1n NaClO ₄		17,25	1,725	H ⁺ 1,400	g	Na ⁺ 0,325	b	H ⁺ 0,025	g	Na ⁺ 1,400	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	0,192	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	0,004	+	6)		
72	SP 100	Li ⁺	4,94	0,2088	1,031	0,147n HClO ₄		11,45	1,683	H ⁺ 0,006	g	Li ⁺ 1,139	b	H ⁺ 1,650	g	Li ⁺ 0,006	b	Li _A ⁺ / Li _L ⁺	(274,5)	—	—	—	—	7)	
73	SP 100	Na ⁺	4,57s	0,3166	1,447	0,147n HClO ₄	DMAc	16,10	2,367	H ⁺ 0,019	g	Na ⁺ 1,428	b	H ⁺ 2,360	g	Na ⁺ 0,019	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	(75,0)	—	—	—	—	7)	
74	SP 100	K ⁺	4,26	0,1475	0,628	0,147n HClO ₄		7,00	1,028	H ⁺ 0,007	g	K ⁺ 0,621	b	H ⁺ 1,002	g	K ⁺ 0,007	b	K _A ⁺ / K _L ⁺	(88,6)	—	—	—	—	7)	
75	SP 100	Li ⁺	4,94	0,3288	1,623	0,1n HClO ₄		16,25	1,625	H ⁺ 0,410	g	Li ⁺ 1,213	b	H ⁺ 1,560	g	Li ⁺ 0,410	b	Li _A ⁺ / Li _L ⁺	3,59	Li _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Li _L ⁺	11,24	+	8)		
76	SP 100	Na ⁺	4,57s	0,2480	1,134	0,1n HClO ₄	Pc	11,35	1,135	H ⁺ 0,475	g	Na ⁺ 0,659	b	H ⁺ 0,830	g	Na ⁺ 0,475	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	1,597	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	2,424	+	8)		
77	SP 100	K ⁺	4,26	0,2370	1,009	0,1n HClO ₄		10,10	1,010	H ⁺ 0,435	g	K ⁺ 0,574	b	H ⁺ 0,665	g	K ⁺ 0,435	b	K _A ⁺ / K _L ⁺	1,439	K _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · K _L ⁺	2,180	+	8)		
78	SP 100	K ⁺	7,50	0,1997	1,500	0,1n HClO ₄		15,00	1,500	H ⁺ 0,160	g	K ⁺ 1,340	b	H ⁺ 1,360	g	K ⁺ 0,160	b		(8,49)		(71,15)	+	9)		
79	SP 100	Li ⁺	4,94	0,1668	0,824	0,1n HClO ₄		8,25	0,825	H ⁺ 0,482	g	Li ⁺ 0,342	b	H ⁺ 0,342	g	Li ⁺ 0,482	b	Li _A ⁺ / Li _L ⁺	0,709	Li _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Li _L ⁺	0,504	+			
80	SP 100	Na ⁺	4,57s	0,2360	1,079	0,1n HClO ₄		10,80	1,080	H ⁺ 0,740	g	Na ⁺ 0,339	b	H ⁺ 0,347	g	Na ⁺ 0,740	b	Na _A ⁺ / Na _L ⁺	0,461	Na _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · Na _L ⁺	0,215	+			
81	SP 100	K ⁺	4,26	0,1666	0,693	0,1n HClO ₄	TM SO ₂	7,10	0,710	H ⁺ 0,400	g	K ⁺ 0,293	b	H ⁺ 0,215	g	K ⁺ 0,400	b	K _A ⁺ / K _L ⁺	0,650	K _A ⁺ · H _L ⁺ / H _A ⁺ · K _L ⁺	0,394	+	6)		
82	CNP	K ⁺	7,50	0,1803	1,352	0,1n HClO ₄		11,70	1,170	H ⁺ 0,105	b	K ⁺ 1,247	b	H ⁺ 1,065	g	K ⁺ 0,105	b		(10,27)		(120,3)	+	9)		

1) Saurekondensation des Azelons

2) AT verklumpt

3) HSCN in Azelon vermutlich schwache Säure

4) vermutlich kein Gleichgewicht

5) Gleichgewicht nicht erreicht

6) H⁺-Verlust durch Zersetzung

7) kein Gleichgewicht, da SP100

sehr schwacher Elektrolyt

8) Bildung von H⁺, Gasentwicklung (CO₂)

9) kein Gleichgewicht, da AT schwacher Elektrolyt.

* Bestimmungsart: g = gemessen

b = berechnet

*** A = Austauscher, L = Lösung

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen										Versuchsergebnisse										Bemerkungen						
	Austauscherphase				flüssige Phase				im Austauscher gefundene Ionen				in der Lösung gefundene Ionen				Verteilungs-koeffizient		Selektivitäts-koeffizient			Reaktion					
	Typ	Gegenion	Beladungs-wert in mval/g	Menge in g	Salz bzw. Säure	in	Lösungs-mittel	Volumen d. flüssig. Phase in ml	Menge d. Salzes/d. Säure in mval	I		II		I		II		Art **	Wert	Art **			Wert				
										Art	Menge in mval	Art	Menge in mval	Art	Menge in mval	Art	Menge in mval										
83	M 500	Cl ⁻	4,24	0,1652	0,701	0,1n	NaClO ₄	Wasser	7,00	0,700	Cl ⁻	0,690	g	ClO ₄ ⁻	0,611	b	Cl ⁻	0,624	g	ClO ₄ ⁻	0,089	b	Cl _A ⁻ /Cl _L ⁻	0,144	Cl _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Cl _L ⁻	0,021	+
84	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1996	0,836	0,1n	NaClO ₄		8,28	0,828	Cl ⁻	0,096	b	ClO ₄ ⁻	0,740	b	Cl ⁻	0,740	g	ClO ₄ ⁻	0,088	b		0,128		0,0154	+
85	M 500	Br ⁻	3,57	0,2774	0,991	0,1n	NaClO ₄		9,92	0,992	Br ⁻	0,190	g	ClO ₄ ⁻	0,801	b	Br ⁻	0,821	g	ClO ₄ ⁻	0,191	b	Br _A ⁻ /Br _L ⁻	0,232	Br _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Br _L ⁻	0,055	+
86	MP 500	Br ⁻	3,53	0,1915	0,676	0,1n	NaClO ₄		6,76	0,676	Br ⁻	0,167	g	ClO ₄ ⁻	0,509	b	Br ⁻	0,545	g	ClO ₄ ⁻	0,167	b		0,311		0,101	+
87	M 500	J ⁻	3,055	0,3201	0,979	0,1n	NaClO ₄		9,79	0,979	J ⁻	0,302	g	ClO ₄ ⁻	0,677	b	J ⁻	0,630	g	ClO ₄ ⁻	0,302	b	J _A ⁻ /J _L ⁻	0,480	J _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·J _L ⁻	0,214	+
88	MP 500	J ⁻	3,03	0,2726	0,826	0,1n	NaClO ₄		8,26	0,826	J ⁻	0,280	g	ClO ₄ ⁻	0,546	b	J ⁻	0,522	g	ClO ₄ ⁻	0,280	b		0,536		0,275	+
89	M 500	SCN ⁻	3,87	0,2172	0,841	0,1n	NaClO ₄		8,41	0,841	SCN ⁻	0,350	g	ClO ₄ ⁻	0,491	b	SCN ⁻	0,533	g	ClO ₄ ⁻	0,350	b	SCN _A ⁻ /SCN _L ⁻	0,657	SCN _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·SCN _L ⁻	0,468	+
90	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,2740	1,050	0,1n	NaClO ₄		10,50	1,050	SCN ⁻	0,378	g	ClO ₄ ⁻	0,672	b	SCN ⁻	0,672	g	ClO ₄ ⁻	0,378	b		0,562		0,316	+
91	M 500	Cl ⁻	4,24	0,2213	0,939	0,1n	NaClO ₄		9,39	0,939	Cl ⁻	0,130	g	ClO ₄ ⁻	0,809	b	Cl ⁻	0,809	g	ClO ₄ ⁻	0,130	b		0,161		0,026	+
92	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1822	0,763	0,1n	NaClO ₄		7,56	0,756	Cl ⁻	0,103	b	ClO ₄ ⁻	0,660	b	Cl ⁻	0,660	g	ClO ₄ ⁻	0,096	b	Cl _A ⁻ /Cl _L ⁻	0,155	Cl _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Cl _L ⁻	0,023	+
93	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2861	1,198	0,1n	NaClO ₄		12,00	1,200	Cl ⁻	0,186	g	ClO ₄ ⁻	1,012	b	Cl ⁻	1,011	g	ClO ₄ ⁻	0,188	b		0,184		0,034	+
94	M 500	Br ⁻	3,57	0,2339	0,835	0,1n	NaClO ₄		8,36	0,836	Br ⁻	0,190	g	ClO ₄ ⁻	0,645	b	Br ⁻	0,667	g	ClO ₄ ⁻	0,191	b	Br _A ⁻ /Br _L ⁻	0,275	Br _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Br _L ⁻	0,084	+
95	MP 500	Br ⁻	3,53	0,2433	0,859	0,1n	NaClO ₄	Melhanol	8,59	0,859	Br ⁻	0,200	g	ClO ₄ ⁻	0,659	b	Br ⁻	0,679	g	ClO ₄ ⁻	0,200	b		0,295		0,090	+
96	M 500	J ⁻	3,055	0,3703	1,131	0,1n	NaClO ₄		11,33	1,133	J ⁻	0,260	g	ClO ₄ ⁻	0,871	b	J ⁻	0,749	g	ClO ₄ ⁻	0,262	b	J _A ⁻ /J _L ⁻	0,348	J _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·J _L ⁻	0,104	+
97	MP 500	J ⁻	3,03	0,2568	0,778	0,1n	NaClO ₄		7,78	0,778	J ⁻	0,260	g	ClO ₄ ⁻	0,528	b	J ⁻	0,508	g	ClO ₄ ⁻	0,250	b		0,492		0,233	+
98	M 500	SCN ⁻	3,87	0,4020	1,556	0,1n	NaClO ₄		15,60	1,560	SCN ⁻	0,354	g	ClO ₄ ⁻	1,202	b	SCN ⁻	1,196	g	ClO ₄ ⁻	0,358	b	SCN _A ⁻ /SCN _L ⁻	0,297	SCN _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·SCN _L ⁻	0,088	+
99	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,3027	1,158	0,1n	NaClO ₄		11,58	1,158	SCN ⁻	0,271	g	ClO ₄ ⁻	0,837	b	SCN ⁻	0,887	g	ClO ₄ ⁻	0,271	b		0,311		0,093	+
100	M 500	Cl ⁻	4,24	0,2541	1,078	0,1n	KClO ₄		10,80	1,080	Cl ⁻	0,263	b	ClO ₄ ⁻	0,815	b	Cl ⁻	0,815	g	ClO ₄ ⁻	0,265	b	Cl _A ⁻ /Cl _L ⁻	0,297	Cl _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Cl _L ⁻	0,089	+
101	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1939	0,812	0,1n	NaClO ₄		8,14	0,814	Cl ⁻	0,172	b	ClO ₄ ⁻	0,640	b	Cl ⁻	0,640	g	ClO ₄ ⁻	0,174	b		0,270		0,073	+
102	MP 500	Br ⁻	3,53	0,1366	0,482	0,1n	NaClO ₄		4,82	0,482	Br ⁻	0,092	b	ClO ₄ ⁻	0,350	b	Br ⁻	0,390	g	ClO ₄ ⁻	0,092	b	Br _A ⁻ /Br _L ⁻	0,236	Br _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·Br _L ⁻	0,056	+
103	MP 500	J ⁻	3,03	0,1512	0,458	0,1n	KClO ₄	Formamid	4,58	0,458	J ⁻	0,213	b	ClO ₄ ⁻	0,245	b	J ⁻	0,245	g	ClO ₄ ⁻	0,213	b	J _A ⁻ /J _L ⁻	0,870	J _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·J _L ⁻	0,756	+
104	M 500	SCN ⁻	3,87	0,0704	0,272	0,1n	KClO ₄		2,73	0,273	SCN ⁻	0,108	b	ClO ₄ ⁻	0,165	b	SCN ⁻	0,165	g	ClO ₄ ⁻	0,108	b	SCN _A ⁻ /SCN _L ⁻	0,651	SCN _A ⁻ ·ClO _{4L} ⁻ /ClO _{4A} ⁻ ·SCN _L ⁻	0,424	+
105	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,1407	0,539	0,1n	NaClO ₄		5,39	0,539	SCN ⁻	0,149	b	ClO ₄ ⁻	0,390	b	SCN ⁻	0,390	g	ClO ₄ ⁻	0,149	b		0,382		0,146	+

¹⁾ Lösung gelb gefärbt

* Bestimmungsart: g = gemessen
b = berechnet

** A = Austauscher, L = Lösung

5.2.2.2 -1

Gleichgewichtsversuche mit Anionenaustauschern (Vers. Nr. 83 bis 105)

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen										Versuchsergebnisse										Bemerkungen					
	Austauscherphase				flüssige Phase				im Austauscher gefundene Ionen				in der Lösung gefundene Ionen				Verteilungs-koeffizient		Selektivitäts-koeffizient			Reaktion				
	Typ	Gegenion	Beladungs-wert	Menge	Salz bzw. Säure	in Lösungsmittel	Volumen d. flüssigen Phase in ml	Menge d. Salzes/d. Säure in mval	I		II		I		II		Ar ⁺ /Ar ⁻	Wert	Ar ⁺ /Ar ⁻	Wert						
									Ar ⁺	Menge in mval	Best-Ar ⁺	Ar ⁻	Menge in mval	Best-Ar ⁻	Ar ⁺	Menge in mval							Best-Ar ⁺	Ar ⁻	Menge in mval	Best-Ar ⁻
106	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1594	0,668	0,1n NaClO ₄		6,69	0,669	Cl ⁻ 0,278	b	ClO ₄ ⁻ 0,390	b	Cl ⁻ 0,390	g	ClO ₄ ⁻ 0,279	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	0,740	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	0,510	+	1) 2)			
107	MP 500	Br ⁻	3,53	0,2084	1,053	0,033n NaClO ₄		31,56	1,056	Br ⁻ 0,203	b	ClO ₄ ⁻ 0,850	b	Br ⁻ 0,850	g	ClO ₄ ⁻ 0,206	b	Br ⁻ /Br ⁻	0,241	Br ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Br ⁻	0,058	+	1) 2)			
108	MP 500	J ⁻	3,03	0,2775	0,841	0,1n NaClO ₄		8,41	0,841	J ⁻ 0,561	b	ClO ₄ ⁻ 0,280	b	J ⁻ 0,280	g	ClO ₄ ⁻ 0,561	b	J ⁻ /J ⁻	2,004	J ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·J ⁻	4,020	+				
109	M 500	SCN ⁻	3,87	0,1761	0,682	0,1n NaClO ₄		8,63	0,863	SCN ⁻ 0,322	b	ClO ₄ ⁻ 0,360	b	SCN ⁻ 0,360	g	ClO ₄ ⁻ 0,323	b		0,896		0,802	+				
110	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,3241	1,241	0,1n NaClO ₄	AN	12,40	1,240	SCN ⁻ 0,541	b	ClO ₄ ⁻ 0,700	b	SCN ⁻ 0,700	g	ClO ₄ ⁻ 0,540	b	SCN ⁻ /SCN ⁻	0,773	SCN ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·SCN ⁻	0,596	+				
111	M 500	SCN ⁻	3,87	0,1518	0,587	0,1n HClO ₄		5,90	0,590	SCN ⁻ 0,108	g	ClO ₄ ⁻ 0,479	b	SCN ⁻ 0,479	b	ClO ₄ ⁻ 0,111	b		0,227		0,052	+				
112	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,2119	0,809	0,1n HClO ₄		8,10	0,810	SCN ⁻ 0,137	g	ClO ₄ ⁻ 0,672	b	SCN ⁻ 0,672	b	ClO ₄ ⁻ 0,138	b		0,204		0,042	+				
113	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,0561	0,185	gesättigtes NaCl		30,50	0,189	Cl ⁻ 0,062	g	ClO ₄ ⁻ 0,123	b	Cl ⁻ 0,127	b	ClO ₄ ⁻ 0,062	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	0,499	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	0,246	+				
114	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2310	0,968	0,109n CF ₃ CCO ₂ H		8,88	0,968	Cl ⁻ 0,493	b	X ⁻ 0,475	b	Cl ⁻ 0,475	g	X ⁻ 0,493	b		1,038		1,078	+				
115	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2578	1,080	0,1n HClO ₄		10,80	1,080	Cl ⁻ 0,970	g	ClO ₄ ⁻ 0,210	b	Cl ⁻ 0,210	b	ClO ₄ ⁻ 0,871	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	4,140	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	17,16	+	3)			
116	MP 500	J ⁻	3,03	0,2664	0,807	0,1n HClO ₄		8,10	0,810	J ⁻ 0,225	g	ClO ₄ ⁻ 0,582	b	J ⁻ 0,465	g	ClO ₄ ⁻ 0,228	b	J ⁻ /J ⁻	0,484	J ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·J ⁻	0,189	+	3)			
117	M 500	ClO ₄ ⁻	3,335	0,2600	0,867	0,1n KSCN	Azeton	8,67	0,867	SCN ⁻ 0,574	g	ClO ₄ ⁻ 0,293	b	SCN ⁻ 0,217	g	ClO ₄ ⁻ 0,574	b		2,645		5,182	+	1) (KClO ₄)			
118	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2083	0,689	0,1n KSCN		6,90	0,690	SCN ⁻ 0,495	g	ClO ₄ ⁻ 0,194	b	SCN ⁻ 0,203	g	ClO ₄ ⁻ 0,495	b	SCN ⁻ /SCN ⁻	2,438	SCN ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·SCN ⁻	6,219	+	1) (KClO ₄)			
119	MP 500	NO ₃ ⁻	3,77	0,1375	0,518	0,1n KSCN		5,20	0,520	SCN ⁻ 0,400	g	NO ₃ ⁻ 0,114	b	SCN ⁻ 0,114	g	NO ₃ ⁻ 0,404	b		3,544		12,56	+	1) (KNO ₃)			
120	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1962	0,822	0,1n NaClO ₄		8,14	0,814	Cl ⁻ 0,642	b	ClO ₄ ⁻ 0,150	b	Cl ⁻ 0,150	g	ClO ₄ ⁻ 0,634	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	3,531	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	12,71	+				
121	M 500	J ⁻	3,055	0,1533	0,475	0,1n NaClO ₄		4,75	0,475	J ⁻ 0,298	g	ClO ₄ ⁻ 0,177	b	J ⁻ 0,156	g	ClO ₄ ⁻ 0,298	b	J ⁻ /J ⁻	1,910	J ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·J ⁻	3,217	+				
122	MP 500	J ⁻	3,03	0,2548	0,772	0,1n NaClO ₄		7,70	0,770	J ⁻ 0,479	g	ClO ₄ ⁻ 0,294	b	J ⁻ 0,274	g	ClO ₄ ⁻ 0,476	b		1,739		2,824	+				
123	M 500	SCN ⁻	3,87	0,1784	0,690	0,1n NaClO ₄		6,90	0,690	SCN ⁻ 0,397	g	ClO ₄ ⁻ 0,293	b	SCN ⁻ 0,325	g	ClO ₄ ⁻ 0,397	b	SCN ⁻ /SCN ⁻	1,221	SCN ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·SCN ⁻	1,655	+				
124	MP 500	SCN ⁻	3,83	0,1954	0,746	0,1n NaClO ₄		7,50	0,750	SCN ⁻ 0,445	g	ClO ₄ ⁻ 0,303	b	SCN ⁻ 0,340	g	ClO ₄ ⁻ 0,447	b		1,312		1,930	+				
125	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,2490	0,823	gesättigtes NaCl		14,00	0,768	Cl ⁻ 0,660	g	ClO ₄ ⁻ 0,163	b	Cl ⁻ 0,286	g	ClO ₄ ⁻ 0,660	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	2,653	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	9,35	+				
126	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,5315	2,225	0,1n NaClO ₄		22,40	2,240	Cl ⁻ 2,225	b	ClO ₄ ⁻ fast 0	b	Cl ⁻ fast 0	g	ClO ₄ ⁻ 2,240	b		—		—	+	4)			
127	MP 500	ClO ₄ ⁻	3,304	0,0202	0,067	gesättigtes NaCl	DMF	12,14	0,067	Cl ⁻ 0,054	b	ClO ₄ ⁻ 0,013	b	Cl ⁻ 0,013	g	ClO ₄ ⁻ 0,054	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	4,154	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	17,26	+				
128	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,1422	0,585	0,1n HClO ₄	Pc	5,95	0,595	Cl ⁻ 0,543	g	ClO ₄ ⁻ 0,052	b	Cl ⁻ 0,050	g	ClO ₄ ⁻ 0,543	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	10,86	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	(113,3)	+	2)			
129	MP 500	Cl ⁻	4,19	0,2140	0,897	0,1n HClO ₄	TMSO ₂	9,00	0,900	Cl ⁻ 0,796	g	ClO ₄ ⁻ 0,101	b	Cl ⁻ 0,101	b	ClO ₄ ⁻ 0,799	b	Cl ⁻ /Cl ⁻	7,88	Cl ⁻ ·ClO _{4L} /ClO _{4A} ·Cl ⁻	(63,4)	+	2)			

X⁻ = CF₃CCO₂⁻

¹⁾ Austauscher verklumpt

²⁾ Gleichgewicht fraglich

³⁾ Kondensation des Azetons

⁴⁾ Versuch 1/n 127

* Bestimmungsart: g = gemessen

b = berechnet

** A = Austauscher, L = Lösung

5.3 Diskussion der Versuchsergebnisse

5.3.1 Die Arbeitsfähigkeit der Austauscher in den verschiedenen Lösungsmitteln

In den Tabellen der Gleichgewichtsversuche ist in der vorletzten Spalte angegeben, ob der Austauscher überhaupt mit der jeweiligen Lösung reagiert hat.

Die Durchsicht der Versuche mit den Anionenaustauschern M 500 und MP 500 zeigt, daß bei allen Versuchen eine Reaktion eintrat, also in allen verwendeten Lösungsmitteln und unabhängig von der Art des Gegenions und der Art des eingetauschten Ions. Hierzu ist noch folgendes zu sagen:

Wie schon früher erwähnt, sind handelsübliche Anionenaustauscher schwächer vernetzt und deshalb auch leichter quellfähig als Kationenaustauscher. Die verwendeten Austauscher sind stark basisch; die Salze der als Ankergruppe vorliegenden quartären Ammoniumionen zerfallen leicht in Ionen. Als Folge dieser Eigenschaften ergibt sich die volle Arbeitsfähigkeit der Anionenaustauscher in den untersuchten Medien. Wahrscheinlich ließen sich Arbeiten mit Anionenaustauschern und kleinen Anionen auch noch in Medien niedrigerer Dielektrizitätskonstante und kleinerer E_T -Werte als der der verwendeten Lösungsmittel durchführen, wenn die verwendeten Salze ausreichend löslich sind.

Die Durchsicht der Versuche mit den Kationenaustauschern ergibt folgendes Bild:

Die Reaktion des Austauschers mit der Lösung war die Regel. Die stark sauren Austauscher S 100 und SP 100 reagierten in protonischen Lösungsmitteln normal (Ausnahme S 100 K^+/Na^+ in Formamid). In aprotonischen Lösungsmitteln der DMF-Gruppe trat nur dann Umsatz ein, wenn eines der beiden Gegenionen am Austauscher Quellung zeigte. Bei unseren Versuchen war dies stets das Proton. In DMAC wurden überhaupt keine Umsätze erzielt.

Ein Vergleich mit den durchgeführten Quellungsversuchen zeigt, daß Analogie zwischen Quellung und Arbeitsfähigkeit des Austauschers besteht. Es ist jedoch nicht notwendig, daß ein hoher Grad an Quellung erreicht ist. SP 100 erwies sich für

Arbeiten in Acetonitril als gut geeignet. In diesem Lösungsmittel sind jedoch die meisten Salze von Carbonsäuren keine Elektrolyte; dies gilt für gelöste Salze von Carbonsäuren, aber auch für Austauscher mit Carboxylgruppen wie CNP. Es wurde bei der Mehrzahl der Versuche, bei denen das Salz einer Carbonsäure als Austauscher oder in Lösung auftrat, kein Umsatz erzielt.

Bei Verwendung eines niedrig vernetzten, stark sauren Kationenaustauschers dürfte in den aprotonischen Lösungsmitteln ein normales Arbeiten möglich sein.

5.3.2 Zur Frage der Arbeitsfähigkeit nicht gequollener Austauscher und zum Problem der Ankergruppen auf der äußeren Oberfläche des Austauschers

Die einfachste Einteilung in arbeitsfähige und nicht arbeitsfähige Austauscher würde die sein, daß gequollene Austauscher arbeitsfähig sind, ungequollene nicht. Die Versuche zeigten aber, daß andere Kriterien für die Arbeitsfähigkeit eines Austauschers gelten.

Die zahlreichen Versuche mit Kationenaustauschern in aprotonischen Lösungsmitteln ergaben folgendes:

Die Quellung der Alkalisalze von S 100 und SP 100 in aprotonischen Lösungsmitteln ist so gering, daß man sie mit null bezeichnen kann. Versucht man eines dieser Alkalisalze nun mit der Lösung eines anderen Alkalisalzes umzusetzen, so erhält man keine Reaktion (Versuche Nr. 38, 65, 70). Bringt man aber das Alkali- oder Silbersalz des Austauschers mit einer Lösung zusammen, die ein Ion enthält, welches als Gegenion im Austauscher Quellung bewirkt, so tritt Austausch ein. Dieses Ion ist in vielen unserer Versuche das Wasserstoffion. Es ist natürlich möglich, daß infolge spezifischer Eigenschaften des Protons, die von wässrigen Lösungen her bekannt sind, die Arbeitsfähigkeit von Austauschersystemen, in denen eines der Gegenionen das Proton ist, besonders groß ist. Wir sind aber der Ansicht, daß die Bindung des Protons an die Moleküle aprotonischer Lösungsmittel gewöhnlich so fest ist, daß sich das solvatisierte Proton alkaliähnlich verhält. Außerdem zeigte der ungequollene Austauscher M 500 Cl^- in aprotonischen Lösungs-

mitteln normale Umsätze.

Nach Gärtner und Griesbach /26/ befindet sich etwa ein Viertel der Ankergruppen auf der "äußeren" Oberfläche eines Kunstharz-Ionenaustauschers. Dies würde bedeuten, daß stets, wenn in der Lösung freie Ionen auftreten, am Austauscher ein gewisser Umsatz erfolgen muß, auch wenn keinerlei Quellung stattfindet. Bei den Versuchen Nr. 38, 65, 70 war dies nicht der Fall. Offenbar enthalten die von uns verwendeten handelsüblichen Polystyrolaustauscher alle funktionellen Gruppen auf inneren Oberflächen, die erst zugänglich werden, wenn durch Einwanderung und Eintauch einzelner solvatisierter Ionen eine gewisse Quellung erfolgt ist. Es sei nicht vergessen, darauf hinzuweisen, daß bei minimaler Quellung das Arbeitsvermögen hochporöser Austauscher besser zu sein scheint als das nichtporöser. Zur Aufklärung des ganzen Fragenkomplexes wären noch zahlreiche Versuche mit verschiedenen Austauschern, möglichst verschieden vernetzt, in verschiedenen Beladungszuständen und mit Austausch gegen verschiedene Ionen notwendig.

5.3.3 Zur Frage, ob der Gleichgewichtszustand überhaupt erreicht wurde

Anlaß zu dieser Frage geben

- a) die im vorigen Abschnitt beschriebenen Phänomene,
- b) die Verklumpung von Austauschern durch ausfallendes Salz,
- c) die Unstimmigkeiten bei den Gleichgewichtsversuchen mit Kationenaustauschern in Formamid.

Die trivialste Möglichkeit für ein nicht erreichtes Gleichgewicht ist eine zu kurze Dauer des Versuches. Versuchsdauer und -anordnung waren sicher ausreichend für Versuche mit niederviskosen Lösungsmitteln. In hochviskosen, an sich für Ionenaustausch geeigneten Lösungsmitteln wie Formamid ist dies nicht so sicher. Hier müßten weitere Versuche mit dauerndem Rühren, evtl. auch mit Temperaturerhöhung unternommen werden.

Die Wirkung von Verklumpungen des Austauschers wird im nächsten Kapitel besprochen.

Soweit Gegenversuche unternommen wurden - das sind Versuche,

bei denen das Gegenion im Austauscher und in der Lösung vertauscht waren - wurde eine ausreichende Übereinstimmung der Selektivitätskoeffizienten festgestellt. Wäre der Austauscher nur teilweise zum Umsatz befähigt gewesen, d. h. seine Kapazität stark erniedrigt, so hätten sich größere Diskrepanzen einstellen müssen.

Aufgrund der erhaltenen Werte sind wir der Ansicht, daß bei der Mehrzahl der Versuche, besonders mit Anionenaustauschern, der Gleichgewichtswert erreicht wurde. Die Verteilungs- und Selektivitätskoeffizienten aus den Versuchen, bei denen der Austauscher offenbar nicht fähig war, den Gleichgewichtszustand zu erreichen, sind eingeklammert.

Die Arbeitsfähigkeit eines Austauschers, der durch Ausfallen eines unlöslichen Salzes verklumpt ist

Die Löslichkeit von Salzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln ist häufig von der Löslichkeit in Wasser verschieden.

Aufgrund analytischer Probleme, der geringen Zahl an Daten über die Löslichkeit von Salzen in nichtwässrigen Lösungsmitteln und zu Vergleichszwecken wurden die Versuche in den nichtwässrigen Lösungsmitteln genauso angelegt wie Versuche in Wasser. Ausfallen von Salzen, erkenntlich durch Verklumpen des Austauschers, ließ sich deshalb in einigen Versuchen nicht verhindern, wenn durch Wechsel des Gegenions in der Lösung ein schwer lösliches Salz gebildet wurde. Es war dies beispielsweise der Fall durch Bildung von $KClO_4$ in Methanol und $NaCl$ bei Anionenaustauscherversuchen in aprotonischen Lösungsmitteln.

Es wäre nun zu erwarten, daß nach Ausfallen eines Salzes der Umtausch im Austauscher sofort zum Stillstand kommt. Dies war aber, wie die Selektivitätskoeffizienten zeigen, nicht der Fall. Der Austausch geht also auch unter erschwerten Bedingungen weiter. Naheliegenderweise wurden aber keine Gleichgewichtswerte erreicht, wie z. B. der Selektivitätskoeffizient von Versuch 11 im Vergleich zu den Versuchen 9, 10 und 12 zeigt (Austausch in Methanol). Natürlich ändern sich die Gleichgewichtsverhältnisse durch Auftreten einer neuen Phase von Grund auf; ein Vergleich ist also eigentlich nicht statt-

haft. Gegenversuche (Versuche Nr. 106 und 113) sowie Versuche, bei denen durch Wechsel des nicht am Austausch beteiligten Ions keine Verklumpung eintrat, ergaben Selektivitätskoeffizienten, die sich von denen der Versuche mit Verklumpung um den Faktor 2 bis 3 unterschieden. Die Austauscher hatten also nach eingetretener Verklumpung (bald nach Ansetzen der Versuche zu erkennen) weiterreagiert.

Natürlich wird man bei praktischen Arbeiten durch Wahl geeigneter Ionen eine Verklumpung vermeiden.

5.3.5 Hystereseeerscheinungen am Austauscher

In der Physik und Chemie fester Stoffe sind Gedächtniseffekte recht verbreitet. Das bekannteste Beispiel hierfür sind die Hysteresekurven, die man beim Magnetisieren ferromagnetischer Materialien erhält. Der Gedächtniseffekt zeigt sich darin, daß die Eigenschaften des Materials nach einer Veränderung seines Zustandes davon abhängen, welchen von verschiedenen möglichen Zuständen es vor der Veränderung hatte. Voraussetzung für Hystereseeerscheinungen ist eine komplizierte Struktur des Stoffes, also auch ein hohes Molekulargewicht. Bei der Untersuchung fester organischer Polymerer trifft man regelmäßig auf Hystereseeerscheinungen.

Da Kunstharz-Ionenaustauscher feste Hochpolymere darstellen, war ebenfalls mit Hystereseeerscheinungen zu rechnen. Die Hysterese macht sich am ehesten dadurch bemerkbar, daß der Selektivitätskoeffizient bei sonst gleichen Ionen Schwankungen abhängig davon zeigt, welches Ion als Gegenion des Austauschers bei Versuchsbeginn vorlag. Träger des Gedächtniseffektes ist die Matrix des Austauschers. Die Hysterese sollte sich dahingehend bemerkbar machen, daß, wenn das bevorzugte Ion bereits als Gegenion im Austauscher vorlag, ein etwas größerer Selektivitätskoeffizient auftritt als im umgekehrten Fall, wenn das bevorzugte Gegenion anfangs in Lösung vorlag. Voraussetzung ist natürlich, daß der Gleichgewichtszustand erreicht wurde.

Weiterhin sollte der Hystereseeffekt mit wachsender Quellung des Austauschers im jeweiligen Lösungsmittel immer kleiner werden (Übergang in einen Zustand, der zunehmend lösungsähn-

licher wird). Hystereseeffekte an Zeolithen waren bereits bekannt; /15, S. 186/.

Der Effekt wurde bei allen Gleichgewichtsversuchen beobachtet, bei denen Gegenversuche angestellt wurden; es sind dies die Versuchsgruppen Nr. 2, 6, 7; 10, 13, 14, 15; 33, 37. Bei allen diesen Versuchen wurde der Austausch Na^+ gegen H^+ bzw. H^+ gegen Na^+ bestimmt.

Erwartungsgemäß ist der Hystereseeffekt in Wasser klein, in Acetonitril etwas größer und in Methanol wird er bereits groß. Der Satz, wonach bei Vorlage des Austauschers mit dem bevorzugten Ion ein größerer Selektivitätskoeffizient gefunden werden muß, bewahrheitete sich bei allen Versuchen. Größere Selektivitätskoeffizienten wurden auch bei Gegenversuchen an Anionenaustauschern gefunden (Austausch Cl^- gegen ClO_4^- bzw. ClO_4^- gegen Cl^- ; Versuchspaare Nr. 106/113 und 120/125), doch sind diese Versuche wegen der, jeweils bei einem Versuch aufgetretenen Verklumpung nicht zuverlässig. Die übrigen Versuchspaare lassen sich aus verschiedenen Gründen (kein Gleichgewicht, Unterschiede im nicht am Austausch beteiligten Ion) nicht auswerten.

Der Effekt ist leicht zu übersehen, wenn man nur mit Austauschern mäßiger Vernetzung und nur in Wasser arbeitet; gibt man dann noch die Selektivitätskoeffizienten mit nur einer Stelle hinter dem Komma an, so ist er verschwunden.

Reihen der Selektivität in Gleichgewichtsversuchen aufgefundenen Reihen der Selektivität

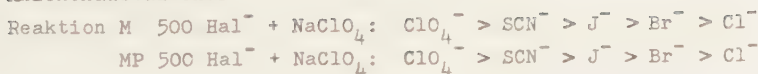
Die in Tabelle 5.2.4 aufgeführten Gleichgewichtsversuche ergeben folgende Reihen der Selektivität (nur Versuche mit einem Verhältnis der Gegenionen von 1:1):

5.3.6.1 Selektivität in wässriger Lösung

Kationenaustauscher

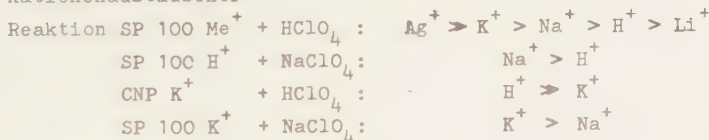
Reaktion	SP 100	Me^+	+ HClO_4	$\text{Ag}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ = \text{Li}^+$
	SP 100	H^+	+ NaClO_4	$\text{Na}^+ > \text{H}^+$
	CNP	K^+	+ HClO_4	$\text{H}^+ > \text{K}^+$
	SP 100	K^+	+ NaClO_4	$\text{K}^+ > \text{Na}^+$

Anionenaustauscher

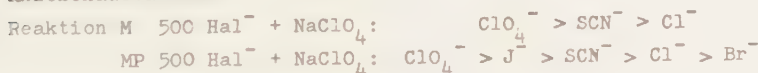


5.3.6.2 Selektivität in methanolischer Lösung

Kationenaustauscher

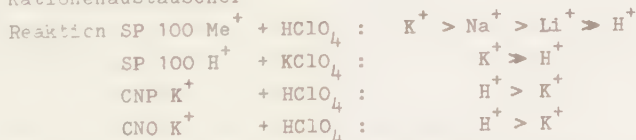


Anionenaustauscher



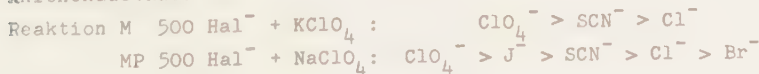
5.3.6.3 Selektivität in Formamidlösung

Kationenaustauscher



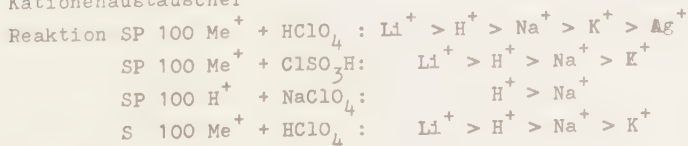
Die Versuche mit Kationenaustauschern in Formamid ergaben keine befriedigenden Ergebnisse; wahrscheinlich liegen nur zum Teil Gleichgewichte vor. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um zuverlässige Aussagen zu gewinnen.

Anionenaustauscher

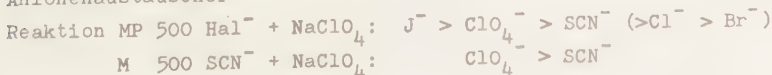


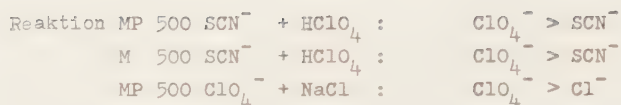
5.3.6.4 Selektivität in Acetonitrillösung

Kationenaustauscher



Anionenaustauscher



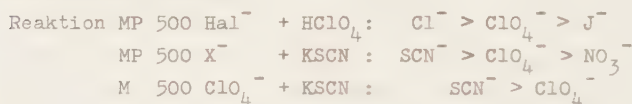


5.3.6.5 Selektivität in acetonischer Lösung

Kationenaustauscher

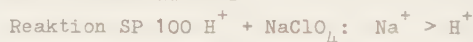


Anionenaustauscher

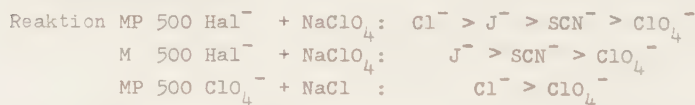


5.3.6.6 Selektivität in Dimethylsulfoxidlösung

Kationenaustauscher



Anionenaustauscher



5.3.6.7 Selektivität in Dimethylformamidlösung

Kationenaustauscher



Anionenaustauscher



5.3.6.8 Selektivität in 1,2 Propylencarbonatlösung

Kationenaustauscher



5.3.6.9 Selektivität in Tetramethylensulfonlösung

Kationenaustauscher



Ein Vergleich der Selektivitätsreihen mit den einzelnen Ver-

suchen zeigt, daß ein Teil der Versuche nicht für die Aufstellung von Selektivitätsreihen verwertet werden konnte. Es sind dies die Versuche, bei denen keine Reaktion eintrat oder es wahrscheinlich ist, daß kein Gleichgewicht erreicht wurde. Ursache hierfür ist, daß der Austauscher oder das gelöste Salz ein Nichtelektrolyt oder ein zu schwacher Elektrolyt ist, um unter den beschriebenen Versuchsbedingungen den Gleichgewichtswert zu erreichen.

Natürlich reicht die Anzahl der vorgenommenen Versuche nicht aus, um sicherzustellen, daß bei den zur Aufstellung der Selektivitätsreihen verwendeten Selektivitätswerte die Gleichgewichtswerte vorliegen. Die oben mitgeteilten Selektivitätsreihen haben also mehr orientierenden Charakter.

Der Einfluß der Porosität eines Austauschers auf die Selektivitätskoeffizienten

An Kationenaustauschern wurden nur in Acetonitril Parallelversuche mit porösen und nichtporösen Austauschern durchgeführt. Es sind dies die Versuchsgruppen Nr. 28/29/30, 31/32/33 und 34/35. (Das Versuchspaar 38/39 ist unbrauchbar, weil im einen Versuch keine Reaktion eintrat, im anderen kein Gleichgewicht erreicht wurde.) Vergleicht man in den gen. Versuchsgruppen die Selektivitätskoeffizienten am nichtporösen S 100 mit denen am hochporösen SP 100, so stellt man dieselbe Sequenz in der Selektivitätsreihe im o. a. Lösungsmittel fest. Korrigiert man die erheblichen Schwankungen, die die Werte des Selektivitätskoeffizienten bei Doppelversuchen am S 100 zeigten, so sieht man, daß der Trenneffekt am S 100 bei allen drei untersuchten Gleichgewichten etwas größer war als am SP 100. Dies sind natürlich nur vorläufige Ergebnisse.

Die Gleichgewichtsversuche an Kationenaustauschern wurden deshalb fast alle an hochporösen Austauschern durchgeführt, weil der Eindruck bestand, daß der Ionenaustausch von stärker vernetzten Kationenaustauschern in nichtwässrigen Lösungsmitteln so erschwert ist, daß bei sonst gleichen Austauschern der hochporöse noch reaktionsfähig ist, der nichtporöse jedoch nicht mehr. Man vergleiche die Versuchspaare 38/39 und 23/24. Bei

letzterem Beispiel hat man auch den Eindruck, der oben beschriebene Effekt beschränke sich nicht auf nur schwach gequollene Austauscher; Salze des S 100 sind in Formamid stark gequollen. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung dürften das Problem der Beziehung zwischen Mikro- und Makroporen in hochporösen Austauschern einer Lösung näher bringen.

Anionenaustauscher ließen sich in nichtwässrigen Lösungsmitteln viel leichter zur Reaktion bringen als Kationenaustauscher. Dies ist entweder ein ladungsspezifischer Effekt oder, wahrscheinlicher, auf die geringere Vernetzung der Anionenaustauscher zurückzuführen.

Für die meisten Selektivitätskoeffizienten von Anionenaustauschern liegen Parallelwerte der Austauscher M 500 und MP 500 vor. Es ergab sich folgendes: Die Selektivitätsreihen der nichtporösen und hochporösen Austauscher sind gleich. Die Werte der Selektivitätskoeffizienten von Parallelversuchspaaren liegen meist nahe beisammen. Soweit größere Abweichungen vorkommen, war einmal der Trenneffekt am nichtporösen Austauscher größer (z. B. Versuche Nr. 96/97), ein anderes Mal am hochporösen (z. B. Versuche Nr. 109/110 und 123/124). Ob es sich um prinzipielle Unterschiede handelt oder nur um Versuchsfehler, ließe sich durch Wiederholung der Versuche klären.

Summarisch besteht der Eindruck, daß, falls die Reaktion am Austauscher zum Gleichgewicht geführt hat, in der Selektivität der Austauscher keine Unterschiede zwischen nichtporösen und hochporösen Austauschern bestehen. Dies gilt für sämtliche untersuchten Lösungsmittel und für Kationen- wie Anionenaustauscher.

5.3.8 Veränderungen der Selektivität von Ionenaustauschern beim Übergang von Wasser zu einem nichtwässrigen Lösungsmittel

Vergleicht man die in 5.3.6 aufgeführten Selektivitätsreihen von Austauschern in den verschiedenen Lösungsmitteln, so sieht man, daß sie sich in zwei Gruppen einteilen lassen: Die einen sind gleich oder sehr ähnlich den in Wasser gefundenen Selektivitätsreihen, die anderen weisen eine genau umgekehrte Reihenfolge auf. Dies gilt für Kationen- wie Anionenaustauscher.

Stellt man die einzelnen Lösungsmittel zu Gruppen gleicher Selektivität zusammen, so ist das resultierende Bild recht übersichtlich. An die Selektivitätsreihen der Kationen und Anionen in dem protonischen Lösungsmittel Wasser schließen sich die Selektivitätsreihen der Kationen und Anionen in den protonischen Lösungsmitteln Methanol und Formamid eng an.

In den aprotonischen Lösungsmitteln zeigen trotz der großen Verschiedenheit dieser Stoffe die Selektivitätsreihen der Kationen und Anionen die umgekehrte Reihenfolge (Ausnahmen beim Anionenaustausch in Acetonitril sind auf nicht erreichtes Gleichgewicht zurückzuführen).

Als Ursache der verschiedenen Bevorzugung von Ionen gleicher Wertigkeit durch einen Austauscher kommen in erster Linie in Frage:

- 1.) Verschiedene Größe der (solvatisierten oder unsolvatisierten) Ionen,
 - 2.) ein verschiedener Grad von Ionenpaarbildung im Austauscher.
- Diese zwei Ursachen sind naturgemäß nicht voneinander zu trennen.

Zu 1.): Vergleicht man die Selektivitätsreihen der Ionen mit der Größe der Ionen in Lösung (Tabelle 3.2.3), so kann man keine befriedigende Beziehung herstellen. Dies gilt für den einfachen Stokes-Radius r_{St} ebenso wie für den korrigierten r_{St}^* . Angedeutete Beziehungen bestehen nur zwischen r_{St} und der Solvatationszahl n sowie der korrigierten Solvatationszahl n^* der Kationen in protonischen Lösungsmitteln sowie dem Kristallvolumen $V_{mol\ c}$ bzw. dem Kristallradius r_c der Anionen in aprotonischen Lösungsmitteln in Bezug auf die Selektivität der Austauscher. Das kleinere Ion wurde in diesen Fällen bevorzugt.

Für die bevorzugte Aufnahme eines Ions in den Ionenaustauscher ist offensichtlich nicht die Größe des Ions in Lösung, sondern seine Größe im Austauscher von Bedeutung. Diese Größe setzt sich aus der Größe des nackten Ions und dem Solvatvolumen zusammen, das der Austauscher bei Beladung mit dem betreffenden Gegenion aufnimmt.

Zum Vergleich wäre es notwendig, neben den kompletten Reihen der Selektivität die kompletten Reihen der Quellungswerte zur Verfügung zu haben. Zur Begrenzung der Zahl der Versuche wurden aber nur die Quellungswerte einiger Austauscher mit repräsentativen Gegenionen bestimmt. Bei starker Quellung spielt das Eigenvolumen V_{mol} der Ionen keine große Rolle mehr für die Selektivität, wie man bei einem Vergleich der Quellvolumina der Austauscher in Tabelle 4.2.4 mit den Werten von V_{mol} aus Tabelle 3.2.3 sieht. Vergleicht man die Quellvolumina der Austauschersalze SP 100 H^+ und SP 100 K^+ sowie MP 500 Cl^- und MP 500 ClO_4^- , so stellt man fest, daß der Austauscher fast stets das Ion bevorzugte, das in ihm kleinere Quellung verursacht.

Die in Acetonitril fast unsolvatisierten Alkalisalze des S 100 ergaben in diesem Lösungsmittel eine Selektivitätsreihe, die umgekehrt war wie die Reihe der Ionen, geordnet nach der Größe von V_{mol} .

Zu 2.): In der Literatur über Ionenaustauscher wird die Ansicht vertreten, die Selektivität sei auf ein verschieden großes Maß an Ionenpaarbildung zurückzuführen. Für diese Annahme liegen bisher praktisch keine Beweise vor. Selbst für konzentrierte wässrige Salzlösungen ist nicht bekannt, wie groß der Anteil an Ionenpaaren ist. Außerdem liegen in einer Ionenaustauscherphase, insbesondere bei stärkerer Vernetzung, wesentlich andere Verhältnisse vor als in einer Lösung. Auch über Ionenpaarbildung in aprotischen Lösungsmitteln ist wenig Sicheres bekannt (z. B. /72/). Eine Aussage über die tatsächliche Ionenpaarbildung im Austauscher ist nur möglich durch direkte spektroskopische Bestimmung, wobei sich beispielsweise im Infrarotbereich die Matrix als sehr störend erweist und mit Kernresonanz bisher nur einige Ionen untersucht werden können.

3.9

Einfluss des am Austausch beteiligten Ions auf die Selektivitätswerte

Sind die im System Austauscher/Elektrolytlösung in der Lösung vorhandenen Salze, nämlich das vorgelegte und das durch Reaktion des Austauschers gebildete, starke Elektrolyte, so beeinflusst die Art des am Austausch nicht beteiligten Ions die Se-

lektivität nicht. Ein Beispiel hierfür ist der Austausch des SP 100 in Acetonitril, wobei seine Alkalisalze mit Perchlorsäure bzw. Chloroschwefelsäure umgesetzt wurden. Auf diese Weise lassen sich die bisher noch nicht eindeutig beschriebenen Alkalichlorosulfate herstellen. (Vergleichsversuche Nr. 28 bis 37 und 47 bis 51).

Ist aber eines der in Lösung befindlichen Salze ein schwacher Elektrolyt, so können durch Wechsel des nicht am Austausch beteiligten Ions beträchtliche Verschiebungen eintreten. So sind Trifluoracetate in Acetonitril sehr schwache, Rhodanide in Aceton schwache Elektrolyte. Bei den Versuchen mit dem System Kationenaustauscher/Trifluoressigsäure in Acetonitril (Versuche Nr. 43 bis 46) wurden keine Gleichgewichte erreicht; sie lassen sich also nicht zur Belegung obiger Ansicht verwenden. Dagegen wurde bei Versuchen an Kationenaustauschern in Aceton mit den nicht am Austausch beteiligten Ionen ClO_4^- und SCN^- Gleichgewichte erreicht, deren Werte für den Selektivitätskoeffizienten K^+/H^+ sich sehr unterscheiden (Nr. 61 und 62). Aus der Art der Versuchsanordnung erkennt man, daß Gleichgewichte erreicht wurden (Hystereseerscheinungen liegen nicht in dieser Größenordnung). Offenbar verläuft die Reaktion so, daß bei Gegenwart des Rhodanidions hauptsächlich die in Aceton schwache Rhodanwasserstoffsäure gebildet wird. Die Säurekondensation des Acetons war bei den Versuchen mit Kationenaustauschern überraschend gering; die im Versuch eingesetzten Protonen wurden quantitativ wieder gefunden. Alkalihalide, Perchlorate, Chlorosulfate, Perchlorsäure und Chloroschwefelsäure scheinen in allen untersuchten Lösungsmitteln starke Elektrolyte zu sein.

5.3.10 Der Ionenaustausch in Formamid

Das einzige Lösungsmittel, dessen Lösungen gründlich untersucht sind, ist Wasser. Die Gründe für die ausgiebige Beschäftigung mit diesem Lösungsmittel sind seine ausgezeichnete Eigenschaft als Solvens für Elektrolyte und Nichtelektrolyte und seine große ionisierende Kraft.

Als weitere Lösungsmittel mit den erwähnten Eigenschaften sei-

en angeführt: Formamid, Acetamid, N-Methylformamid, N-Methylacetamid.

Von diesen wurde Formamid als Lösungsmittel für Ionenaustauschprozesse aus folgenden Gründen untersucht:

- 1.) Es ist ein gängiges Handelsprodukt,
- 2.) es ist bei Zimmertemperatur flüssig,
- 3.) es hat ein besonders kleines Eigenvolumen und damit eine hohe Dipoldichte.

Letztere Eigenschaft und die hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ließen erwarten, daß sich Formamid für Ionenaustauscherarbeiten in besonderem Maße eignen müßte. Soweit untersucht, schließt sich Formamid als Solvens für Elektrolyte und Nichtelektrolyte eng an Wasser an. In Hinblick auf organische Stoffe scheint es ein noch besseres Lösungsmittel zu sein. Formamid übertrifft Wasser in einigen weiteren Eigenschaften, die den Wert eines ionisierenden Lösungsmittels anzeigen. Es hat für ein protonisches Lösungsmittel ein besonders hohes Dipolmoment (3,22 Debye; Wasser hat 1,834 Debye) und anscheinend eine besonders komplizierte Eigenstruktur. Die Verdampfungs-entropie ΔS_b des Formamids ist 37,3 Clausius (von Wasser 26,01 Clausius), unseres Wissens der höchste bisher bekannte Wert. Weiterhin hat Formamid einen unverhältnismäßig hohen Siedepunkt und besonders hohe Viskosität. Aufgrund aller dieser Eigenschaften lag der Gedanke nahe, daß das Lösungsmittel Formamid Züge eines "Superwassers" aufweisen könnte. Diese Hoffnung erfüllte sich aber bisher nicht.

Bei den Quellungsversuchen zeigte das Lösungsmittel an Kationenenaustauschern die gleichen Quellvolumina wie Wasser, obwohl in Lösung die Solvation volumenmäßig gesehen größer ist /62/ und /74/, wie sich auch aus einem Vergleich der Werte des Stokes-Radius r_{St} und des korrigierten Stokes-Radius r_{St}^* der zwei Lösungsmittel entnehmen läßt. Die Quellungsversuche an Anionenaustauschern zeigten, wieder volumenmäßig gerechnet, an den Chloriden eine etwas größere Quellung als in Wasser, an den Perchloraten ein erheblich größere. Die zwischen Anionen und Formamid auftretenden Kräfte sind offensichtlich größer als die Kräfte zwischen Anionen und Wasser. Daran an-

dert auch die Tatsache nichts, daß die Berechnung von r_{St}^* für gleiche Ionen in Formamid kleinere Werte ergab als in Wasser (s. Tab. 3.2.3). Die viel bessere Quellung von Perchloraten in Formamid ist leicht zu verstehen, wenn man sich vorstellt, daß Formamid bereits ein erheblich weiches Lösungsmittel ist als Wasser, also das recht weiche Perchloration besser solvatisiert. (Man vergleiche die Werte der Molrefraktion R_{mol} und der Polarisierbarkeit α in Tab. 3.3.3.). Es wäre interessant, die Quellung von Anionenaustauschern mit noch größeren, weicheren Gegenionen in Formamid zu untersuchen.

Die Gleichgewichtsversuche in Formamidlösung:

Beim Anionenaustausch waren die Unterschiede zum Austausch in Wasser gering. Beim Kationenaustausch am SP 100 zeigte sich prinzipiell dieselbe Reihe der Selektivität wie in Wasser, doch wurden unverhältnismäßig hohe Werte der Selektivitätskoeffizienten gefunden. Zunächst wurde angenommen, infolge der hohen Viskosität des Lösungsmittels seien keine Gleichgewichte erreicht worden. Bei einem Gegenversuch (Versuch Nr. 22, Reaktion von SP 100 H^+ mit $KClO_4$ in Formamid) wurde jedoch wieder ein extrem großer Wert für den Selektivitätskoeffizienten beim Austausch K^+/H^+ gefunden. Dieses interessante Phänomen bedarf weiterer Untersuchung, am besten durch Gleichgewichtsversuche im Wasserbad bei 100 °C unter dauerndem Rühren (Apparate standen nicht zur Verfügung).

Versuche an den schwachsauren Austauschern CNO und CNP (Versuche Nr. 25 und 26) ergaben erwartungsgemäß, daß der Austauscher CNP wie in Wasser und Methanol H^+ gegenüber K^+ bevorzugt. Vergleicht man jedoch die Versuche in diesen zwei Lösungsmitteln (Nr. 8 und 17) mit den Versuchen in Formamid, so stellt man in Formamid eine viel geringere Bevorzugung des Protons fest. Man könnte dies dahingehend interpretieren, daß Carbonsäuren in Formamid viel stärkere Säuren sind als in Wasser und Methanol, das Lösungsmittel Formamid also viel basischer sein muß als die anderen zwei protonischen Lösungsmittel. Auch hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Abschließend sei das ionisierende Lösungsmittel Formamid nochmals mit dem (auch für Austauscherarbeiten) sehr guten Lösungs-

mittel Wasser verglichen: Wie aus Tabelle 3.3.3 zu entnehmen, ist Formamid das Lösungsmittel, daß nach Wasser den höchsten E_T -Wert hat (Beschreibung des E_T -Wertes in 3.3.11). Vergleicht man die Verdampfungsentropie ΔS_b , die Dielektrizitätskonstante ϵ , das permanente Dipolmoment μ und die Polarisierbarkeit α der beiden Lösungsmittel, so müßte die ionisierende Kraft des Formamids und hiermit die Löslichkeit von Salzen in diesem Lösungsmittels größer sein als in Wasser. Zahlreiche in Wasser unlösliche Salze sollten sich in Formamid lösen; desgleichen müßten die Quellungswerte der Austauschere näher an der absoluten Grenze der Quellung liegen.

Da dies alles nicht der Fall ist, muß man annehmen, daß die gegenüber Wasser höheren Werte von ΔS_b , ϵ , μ und α des Formamids durch seine geringere Lockerstruktur (g -Wert 26,7, von Wasser 20,6) und geringere Dipoldichte ($25,08 \cdot N_L/l$; von Wasser $55,31 \cdot N_L/l$) mehr als kompensiert werden. Es resultiert aus allen oben genannten Eigenschaften dann ein kleinerer E_T -Wert als ihn Wasser besitzt. Formamid ist mithin dem Wasser sehr ähnlich, verhält sich aber - leider - nicht als "Superwasser".

3.3.11 Der Ionenaustausch in Acetonitril

Protonische wie aprotonische Lösungsmittel zerfallen in jeweils zwei Gruppen. Die eine Gruppe enthält Lösungsmittel mit hoher Viskosität, einem gegenüber der unassozierten Flüssigkeit stark erhöhten Siedepunkt und einer Dichte, die mindestens so groß ist wie die des Wassers. Die Lösungsmittel der zweiten Gruppe hingegen sind relativ tiefsiedend, flüchtig und haben eine viel geringere Dichte und Viskosität als Wasser.

Wie in 3.3.5 beschrieben, muß der Assoziationsgrad der flüchtigen Lösungsmittel klein sein gegenüber dem der hochsiedenden; auch die Art der Assoziation muß einfacher sein.

Unter den untersuchten Lösungsmitteln ist Methanol als Beispiel eines flüchtigen protonischen Lösungsmittels vertreten, Acetonitril und Aceton als Beispiele für flüchtige aprotonische Lösungsmittel. Vergleicht man in Tab. 3.3.3 die nebenein-

anderstehenden Werte der Lösungsmittel Methanol und Acetonitril, so ist die große Ähnlichkeit dieser beiden Stoffe sofort ersichtlich. Man kann es auch so ausdrücken, daß Methanol den Übergang von den protonischen Lösungsmitteln vom Wassertypus zu den aprotonischen Lösungsmitteln vom Typus des Acetonitrils bildet.

Die trotz der relativ kleinen Werte der Dielektrizitätskonstante große ionisierende Kraft der Lösungsmittel Methanol und Acetonitril ist beispielsweise aus den Arbeiten von Kolthoff schon seit längerer Zeit bekannt; /40/, /54/, /66/. Worauf diese ionisierende Kraft zurückzuführen ist, ist derzeit noch völlig unklar. Sicher ist ein Zusammenhang vorhanden mit den kleinen g -Werten dieser Lösungsmittel, also einer extremen Lockerstruktur, wie sie auch Wasser aufweist. Hierzu kommt noch die geringe Dichte dieser Lösungsmittel, die bei g -Werten, die dem des Wassers gleich sind, und einem Aufbau der Moleküle aus ähnlichen Atomen doch bedeuten muß, daß die Dichte ihrer Moleküle selbst geringer sein muß als die Dichte der Wassermoleküle. Dies muß sich auf die Beziehung zwischen Ionen und Solvensmolekülen in irgendeiner Weise auswirken.

Die Eignung von Methanol für Ionenaustauscherarbeiten war bereits bekannt; aufgrund der Ähnlichkeit waren auch für Acetonitril positive Ergebnisse zu erwarten.

Die Versuche zeigen, daß von allen verwendeten aprotonischen Lösungsmitteln sich Acetonitril am besten für Arbeiten mit handelsüblichen Ionenaustauschern eignet. Als störend erwies sich lediglich die geringere Löslichkeit einfacher Salze in Acetonitril.

Die Quellungsversuche: Die Ergebnisse der Quellungsversuche unterschieden sich in Solvatzahlen wie Volumina nicht sehr von den Ergebnissen, die mit anderen aprotonischen Lösungsmitteln erzielt wurden. Die Differenzen der Quellung zwischen porösen und nichtporösen Austauschern waren kleiner als in anderen aprotonischen Lösungsmitteln oder fehlten überhaupt ($M\ 500\ Cl^- / MP\ 500\ Cl^-$), was wieder an die Quellungsergebnisse mit Methanol erinnert.

Die Quellvolumina von Kationenaustauschern in der Wasserstoffform waren kleiner als die mit anderen protonischen Lösungsmitteln (mit Ausnahme des DMAc) erreichten, auch kleiner als das Quellvolumen in Aceton. Man kann diesen Befund mit der durch die Molekülgestalt bedingten, sehr geringen Basizität des Acetonitrils deuten. Alkalisalze der Kationenaustauscher waren praktisch unsolvatisiert. Die Quellvolumina von Anionenaustauschersalzen waren etwa so groß wie in anderen aprotonischen Lösungsmitteln; die Solvatzahlen lagen höher, da das Molvolumen des Acetonitrils relativ gering ist.

Wie die Tabellen der Gleichgewichtsversuche zeigen, war trotz gleicher Quellung die Arbeitsfähigkeit von Kationen- wie Anionenaustauschern in Acetonitril viel besser als in den anderen aprotonischen Lösungsmitteln. Damit steht ein preiswertes und bequem zu handhabendes, aprotonisches Lösungsmittel für Ionenaustauscherarbeiten zur Verfügung. Es ergibt sich ein einfacher Weg zur Synthese hydrolyseempfindlicher Salze.

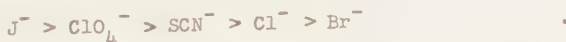
Die Ergebnisse der Gleichgewichtsversuche in Acetonitril wurden bereits in 5.3.6, 5.3.8 und 5.3.9 besprochen.

Es sei nochmals auf die Umkehr der Selektivitätsreihe der Kationen in Acetonitril gegenüber der Selektivitätsreihe in Wasser hingewiesen. In der Reihe der Alkalien ist der Selektivitätskoeffizient umgekehrt proportional dem Kristallradius der Ionen, wobei das stärker solvatisierte Proton wie in Wasser zwischen Li^+ und Na^+ steht. Ag^+ hält sich infolge seiner starken Solvation durch Acetonitril im System Austauscher/Lösung bevorzugt in der Lösung auf. Aus einem Vergleich der Werte von r_{St}^* und n^* aus Tab. 3.2.3 der Alkalien und des Silbers läßt sich dieser Effekt nicht vorhersehen; er ist austauscherspezifisch.

Versuche in Acetonitril, bei denen der Austauscher oder das Salz in Lösung Derivate von Carbonsäuren waren, zeigten schlechte Umsätze oder keine Reaktion. Dies ist leicht dadurch zu erklären, daß in dem wenig basischen Lösungsmittel Acetonitril Carbonsäuren sehr schwache Elektrolyte sind. Wie die Versuche Nr. 43 bis 46 zeigen, gilt dies auch für die Trifluoressigsäure, die in Wasser eine ebenso starke Säure ist wie

Schwefelsäure.

Anionenaustausch in Acetonitril: Durch Ausfallen von KCl und KBr (Versuche Nr. 106 und 107) traten beim Anionenaustausch an MP 500 in Acetonitril Komplikationen ein. Erst die Alkalihalide mit den weichen Anionen J^- und SCN^- sind in Acetonitril gut löslich. Aus den Quellungswerten von MP 500 Cl^- und MP 500 ClO_4^- war zu erwarten, daß der Austauscher das kleinere und schwächer solvatisierte Cl^- -Ion bevorzugen sollte. Es wurde deshalb MP 500 ClO_4^- mit gesättigter NaCl-Lösung in Acetonitril (0,0062n, s. 3.4.1) umgesetzt (Versuch Nr. 113). Bei diesem Versuch ergab sich jedoch eine Bevorzugung des ClO_4^- -Ions durch den Austauscher. Allerdings wurde der Versuch in stark verdünnter Lösung durchgeführt; außerdem ist nicht sicher, ob das Gleichgewicht erreicht wurde. Hier sind weitere Versuche notwendig. Bis dahin gilt als provisorische Reihe der Selektivität der Anionen in Acetonitril:



Hiervon ist die Reihenfolge $J^- > ClO_4^- > SCN^-$ gesichert. Sie tritt an M 500 und MP 500 auf und auch bei Wechsel des nicht am Austausch beteiligten Ions (s. 5.3.6).

Vergleicht man die Selektivität für diese Anionen mit ihren Eigenschaften nach 3.2.3, so kann man keine Beziehung herstellen. Die Molvolumina nehmen von J^- über SCN^- bis ClO_4^- zu, die Weichheit von J^- und SCN^- , gemessen an R_{mol} und α , ist etwa gleich, die Weichheit von ClO_4^- etwas kleiner. r_{St}^* und n^* sind, soweit bekannt, ebenfalls nicht zu verwerten.

Vergleicht man nach Tab. 3.3.3 die Weichheit der Lösungsmittel, ausgedrückt in R_{mol} oder α , so stellt man fest, daß alle übrigen aprotischen Lösungsmittel weicher sind als Acetonitril. (S. aber obige Überlegungen zum Verhältnis Raumerfüllung und Dichte des Acetonitrils.) Ist das Acetonitril relativ hart, so könnte dies von Einfluß auf die Selektivität sein. In einem weichen Lösungsmittel, das sich so verhält, wie A. J. Parker das ideale aprotische Lösungsmittel geschildert hat, sollte aufgrund der Ionengröße und der verschiedenen Solvation an stark basischen Anionenaustauschern folgende Selekti-

vitätsreihe gelten:



Alle bisher im Text beschriebenen Versuche wurden so durchgeführt, daß das Verhältnis der beiden auszutauschenden Gegenionen eins war. Die gefundenen Selektivitätskoeffizienten gelten nur für dieses Ionenverhältnis. Bei graphischer Darstellung der Gleichgewichte in einem Quadrat (s. Lehrbücher über Ionenaustauscher, z.B. /16, S. 71/) liegen dann alle Werte des Selektivitätskoeffizienten auf der fallenden Diagonale. Fast immer, nämlich dann, wenn die Kurve der Selektivitätskoeffizienten vom Molenbruch 0 bis 1 eines der beiden Ionen eine symmetrisch gekrümmte Kurve bildet, ist der Selektivitätskoeffizient beim Ionenverhältnis eins am größten.

Versuche in Acetonitril, bei denen das Verhältnis der beiden Gegenionen ungleich eins war und die hierbei auftretenden Erscheinungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

5.3.12 Das Phänomen der Selektivitätsumkehr, abhängig vom Mengenverhältnis der Gegenionen

In Systemen Ionenaustauscher/Salzlösung, bei denen eine Verteilung zweier Ionenarten gleichen Ladungstyps zwischen Austauscherphase und Lösung stattfindet, findet man gewöhnlich, daß unabhängig vom Molenbruch eines Ions i dieses stets in einer Phase angereichert wird.

Der Verteilungskoeffizient von i ist keine Konstante, sondern schwankt etwas in Abhängigkeit vom Molenbruch. Im oben beschriebenen Fall ist der Verteilungskoeffizient über den ganzen Konzentrationsbereich stets entweder größer oder kleiner als eins; geht der Molenbruch von i gegen eins oder gegen null, so strebt in beiden Fällen der Wert des Verteilungskoeffizienten gegen eins.

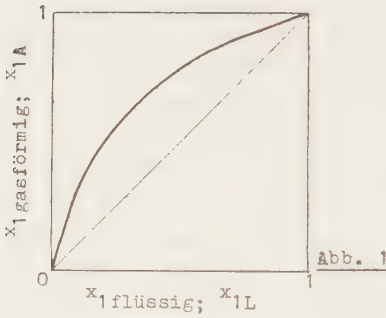
Dieser sich stets in einer bestimmten Richtung vollziehende Anreicherungseffekt ist nicht so selbstverständlich wie es im ersten Augenblick erscheint. Die bevorzugte Anreicherung eines Stoffes in einer von zwei Phasen stellt einen Entmi-

schungsvorgang dar. Es ist der Fall denkbar, daß eine Entropiezunahme im System Austauscher/Salzlösung über den gesamten Konzentrationsbereich von 1 nur dann möglich ist, wenn der Verteilungskoeffizient von 1 abhängig vom Molenbruch x_1 zunächst größer, dann kleiner als eins oder umgekehrt, zunächst kleiner und dann größer als eins ist. Bei quadratischer Darstellung des Verteilungskoeffizienten ($/14/$; $/15/$; $/16/$) muß dann ein Schnittpunkt mit der steigenden Diagonale auftreten (s. Abb. 3, S. 124a).

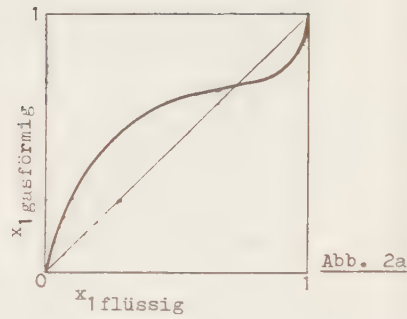
Zur Veranschaulichung soll der Verteilungsprozeß beim Ionenaustausch mit der Verteilung bei Destillation eines Zweistoffgemisches verglichen werden:

In beiden Fällen läßt sich ein Diagramm zeichnen, bei dem die Molenbrüche eines Stoffes in den beiden Phasen, auf Abszisse und Ordinate aufgetragen, eine Gleichgewichtskurve ergeben, die den Anreicherungsseffekt in Abhängigkeit vom Molenbruch zeigt. Die vorgelegte Phase, beim Austauschersystem die Lösung, bei einer Destillation die Flüssigkeit, legt man zweckmäßigerweise auf die x-Achse.

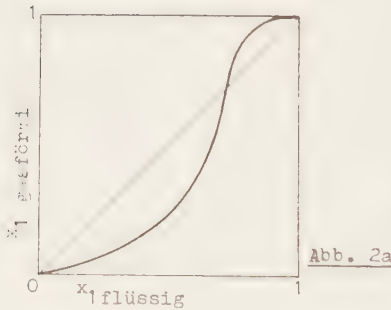
Die verschiedenen möglichen Fälle sind auf der folgenden Seite in den Abbn. 1 bis 3 dargestellt.



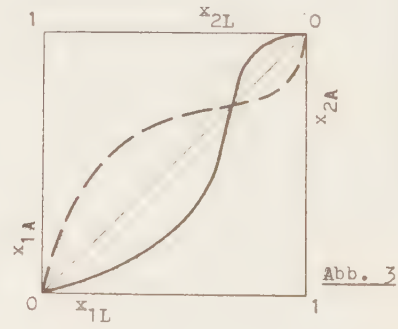
Anreicherung im Falle eines idealen Zweistoffgemisches



Gleichgewichtskurve bei der Destillation eines nichtidealen Zweistoffgemisches mit Dampfdruckmaximum



Gleichgewichtskurve bei der Destillation eines nichtidealen Zweistoffgemisches mit Dampfdruckminimum



Gleichgewichtskurven von korrespondierenden Selektivitätskoeffizienten bei Selektivitätsumkehr

— $VK(Na^+)$, --- $VK(H^+)$
beim Austausch Na^+ / H^+

In den Diagrammen bedeuten bei

Destillation: $x_{1\text{flüssig}}$	Molenbruch von Stoff 1 in der flüssigen Phase
$x_{1\text{gasförmig}}$	Molenbruch von Stoff 1 in der Dampfphase
Ionenaustausch: x_{1L}	Molenbruch von Ion 1 in der Lösung
x_{1A}	Molenbruch von Ion 1 im Austauscher

Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Destillation eines Zweistoffgemisches und dem Ionenaustausch besteht darin, daß im System Austauscher/Lösung im Gegensatz zur Destillation das Verhältnis der Phasengrößen konstant ist.

Die Abbildungen 1, 2a und 2b stellen die bei der Destillation von Zweistoffgemischen auftretenden Gleichgewichtskurven dar; /77/.

Abb. 1 zeigt die Anreicherung im Falle eines idealen Zweistoffgemisches, z. B. die von Stickstoff in der Dampfphase bei der Destillation flüssiger Luft. Dieselbe Kurve findet sich beispielsweise auch beim Austausch Alkaliionen/Protonen an stark sauren Austauschern in Wasser.

Die Abb. 2a und 2b zeigen die Gleichgewichtskurven bei der Destillation nichtidealer Zweistoffgemische. Abb. 2a zeigt ein Gemisch mit Dampfdruckmaximum (Alkohol/Wasser), 2b ein Gemisch mit Dampfdruckminimum (Salzsäure/Wasser). In diesen beiden Diagrammen ist der Trenneffekt bei einem bestimmten Verhältnis der Molenbrüche beider Komponenten null; die Richtung der Anreicherung eines Bestandteiles ist rechts und links von diesem Punkt verschieden.

Konstantsiedende Gemische sind bekanntlich sehr häufig; es stellt sich deshalb die Frage, ob bei Ionenaustauscherprozessen Abweichungen vom idealen Verhalten nicht auch vorkommen können. Einige solcher Fälle bei Verwendung extrem hochvernetzter, also wenig quellfähiger Austauscher in Wasser waren bereits bekannt; /14, S.131 und K. Bunzl, persönliche Mitteilung/. Es lag deshalb der Gedanke nahe, in einem Medium, in dem der Ionenaustauscher gut arbeitet, aber relativ geringe Quellung zeigt, die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten vom Molenbruch der Gegenionen nachzuprüfen. Gewählt wur-

den der Austausch Li^+/H^+ und Na^+/H^+ am Austauscher SP 100 in Acetonitril. Zur Feststellung einer eventuellen Selektivitäts-umkehr wurden außer den Versuchen, bei denen das Verhältnis der Gegenionen eins war, noch Versuche durchgeführt, bei denen das Verhältnis der Gegenionen in verschiedenem Maße von eins abwich (Versuche Nr. 53 bis 58).

Aufgrund der Selektivitätsreihe in Acetonitril ($\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+$) war es sinnvoll, solche Versuche beim Austausch Li^+/H^+ im Bereich niedriger Li^+ -Konzentrationen, beim Austausch Na^+/H^+ im Bereich hoher Na^+ -Konzentrationen durchzuführen. Wie erwartet, zeigte sich an Systemen, bei denen das Verhältnis der Molenbrüche stark von eins abwich, eine Umkehr der Selektivität.

Das System Austauscher/Lösung hat sich in Bezug auf die Verteilung der Gegenionen wie ein reales Zweistoffgemisch verhalten. Infolge der Konstanz der Phasenverhältnisse sind die Erscheinungen im System Austauscher/Lösung jedoch einfacher als bei der Destillation eines realen Zweistoffgemisches; es treten nämlich die Kurven von Abb. 2a und 2b in einem System stets gleichzeitig auf. Die eine Kurve ist die des Ions, das über den größten Bereich des Molenbruchs im Austauscher angereichert wird, die andere die des Ions, das über diesen Bereich abgereichert wird. Haben die beiden Phasen gleiche Mächtigkeit, so spiegeln sich die beiden Gleichgewichtskurven an der Diagonale der quadratischen Darstellung.

Im Gegensatz zur Destillation von Zweistoffgemischen scheinen reale Verhältnisse beim Ionenaustausch selten zu sein; soweit bisher Kurven des Austausches über den ganzen Konzentrationsbereich aufgestellt wurden (bisher nur in Wasser), erwiesen sich die Gleichgewichtskurven meist als nahezu axialsymmetrisch, wobei die Spiegelungsachse die fallende Diagonale der quadratischen Darstellung ist. Ausnahmen waren durch Komplexbildung bei mehrwertigen Metallen der Nebengruppen verursacht.

Das relativ ideale Verhalten bei der Anreicherung eines Ions am Austauscher zeigt sich auch darin, daß die Selektivitäts-umkehr, falls überhaupt, nur in Extrembereichen des Diagramms, also nahe den Werten 0 und 1 der Molenbrüche auftritt; konstantsiedende Zweistoffgemische sind über den gesamten Kon-

zentrationbereich bekannt.

Der Nutzen der Ergebnisse von Austauscher-Selektivitätsreihen
in nichtwässrigen Lösungsmitteln

In der organischen Chemie arbeitet man immer dann in nichtwässriger Lösung, wenn eine Reaktion in wässriger Lösung nicht durchführbar ist. Wird in technischem Rahmen das verwendete nichtwässrige Lösungsmittel regeneriert, so spielen seine Kosten keine wesentliche Rolle mehr.

An Arbeiten mit Ionenaustauschern in nichtwässriger Lösung wäre beispielsweise in der Kerntechnik zu denken, falls ein Gemisch der verschiedensten Elemente mit geringem Aufwand getrennt werden soll. Durch Wahl des Lösungsmittels hat man es in der Hand, welche Ionen man selektiv abtrennen will. Außerdem beobachtet man in nichtwässriger Lösung teilweise sehr große Selektivitätskoeffizienten. Für die Trennung der Actiniden in salzsaurer Äthanollösung existiert bereits eine Reihe von Vorschriften. Natürlich müßte bei stark strahlenden Stoffen die Strahlenresistenz der Lösungsmittel geprüft werden.

Eine weitere Möglichkeit, die sich beim Ionenaustausch in nichtwässriger Lösung eröffnet, ist die Synthese hydrolyseempfindlicher Salze oder allgemein von Salzen mit ungewöhnlichen Ionen. Auch hierzu müssen zunächst Arbeitsfähigkeit und Selektivität des Austauschers bestimmt werden. Eine präparative Anwendung des Systems Austauscher/aprotonische Lösung wurde bereits in 5.3.9 besprochen.

Die vielleicht interessantesten Möglichkeiten eröffnet aber das Arbeiten mit Ionenaustauschern in nichtwässrigen Lösungen in völlig anderer Hinsicht, nämlich wenn man den Ionenaustausch als Mittel zur Untersuchung von Elektrolytlösungen einsetzt.

Bereits die Versuchsergebnisse der vorliegenden Arbeit eröffnen Einblicke in Solvatationsgrad, Art und Festigkeit der Solvation der Ionen in Lösung und liefern damit auch Informationen über die Eigenstruktur der Lösungsmittel sowie die Einwirkung von Ionen auf diese Eigenstruktur. So sind beispielsweise, wie die Selektivitätsreihen zeigen, die ähnlichen Ionen

J^- , SCN^- und ClO_4^- in den einzelnen Lösungsmitteln sehr verschieden solvatisiert. (Bei Lösungsmitteln höherer Dielektrizitätskonstante ist in Lösung nicht mit Ionenpaarbildung zu rechnen.)

Um mittels Ionenaustausch weitergehende Informationen über den Zustand von Elektrolytlösungen zu gewinnen, wären natürlich viel umfangreichere Untersuchungen notwendig, und zwar folgende:

- 1.) Quellungs- und Gleichgewichtsversuche
 - a) mit weiteren Gegenionen,
 - b) in weiteren Lösungsmitteln, beispielsweise Ameisensäure, Nitromethan, N-Methylacetamid,
 - c) mit weiteren, insbesondere niedrigvernetzten, Austauschertypen;
- 2.) thermodynamische Untersuchungen von Quellung und Gleichgewichten in nichtwässrigen Lösungsmitteln;
- 3.) soweit möglich, spektroskopische Untersuchungen an in nichtwässrigen Medien gequollenen Austauschern, insbesondere zur Klärung der Ionenpaarbildung im Austauscher.

6 Zusammenfassung

An handelsüblichen Kationen- und Anionenaustauschern wurden in protonischen und aprotonischen Lösungsmitteln Quellung und Selektivitätsreihen bestimmt.

Als Hauptursache der Quellung wurde die entropieliefernde Zerstörung der Eigenstruktur des Quellmittels erkannt. Hiermit ist auch die Abnahme der Quellung bei Anwesenheit eines Elektrolyten im Quellmittel erklärt. Die besonders komplizierte Eigenstruktur von Wasser und Formamid ist nach obiger Ansicht Ursache für die besonders starke Quellung in diesen Lösungsmitteln.

Hauptsächliche Triebkraft der Selektivität eines Ionenaustauschers ist, wenn das Mengenverhältnis der Gegenionen etwa eins ist, die Volumenverminderung der Austauscherphase. Hierbei macht sich bei geringerer Quellung sehr bald das Eigenvolumen der eingetauschten Ionen bemerkbar. Bei wenig solvatisierten Ionen ist die Selektivitätsreihe am Austauscher genau umgekehrt wie die Reihe der Kristallvolumina der Ionen. Beispielsweise zeigt ein Kationenaustauscher in Acetonitril genau die umgekehrte Reihe der Selektivität für einwertige Ionen wie in Wasser.

Ebenfalls in Acetonitril wurde mehrmals ein Kurvenverlauf des Selektivitätskoeffizienten mit einem Wendepunkt gefunden; abhängig vom Molenbruch der Gegenionen ist der Selektivitätskoeffizient dann größer oder kleiner als eins. Dieses Verhalten gleicht dem konstantsiedender Gemische bei der Destillation von Zweistoffgemischen.

Für die bei den Versuchen verwendeten Lösungsmittel wurden Reihen ihrer Basizität und Weichheit aufgestellt.

7 Literaturverzeichnis

7.1 Allgemeine Literatur

- /1/ J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie, 8. Aufl.,
Stuttgart 1960
- /2/ E.A. Moelwyn-Hughes, Physikalische Chemie, Stuttgart 1970
- /3/ A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik
II/1, Leipzig 1943, II/2, Leipzig 1944
- /4/ M.J. Sienko und R.A. Plane, Physikalische anorganische
Chemie, Stuttgart 1965
- /5/ H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische
Chemie, Weinheim 1962
- /6/ Chr. Reichardt, Lösungsmittel-Effekte in der organischen
Chemie, Weinheim 1969
- /7/ G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., Wein-
heim 1962
- /8/ R.A. Robinson und R.H. Stokes, Elektrolyte Solutions,
2nd Ed., London 1959
- /9/ H. Falkenhagen, Theorie der Elektrolyte, Stuttgart 1971
- /10/ S.N. Vinogradov und R.H. Linnel, Hydrogen Bonding,
N.Y. 1971
- /11/ J. Gyenes, Titrationsen in nichtwässrigen Medien, 3. Aufl.,
Stuttgart 1970
- /12/ J. Jander und Ch. Lafrenz, Wasserähnliche Lösungsmittel,
Weinheim 1968
- /13/ T.C. Waddington, Nichtwässrige Lösungsmittel, Heidel-
berg 1972
- /14/ R. Griessbach, Austauschadsorption in Theorie und Praxis,
Berlin 1957
- /15/ F. Helfferich, Ionenaustauscher, Weinheim 1959
- /16/ K. Dorfner, Ionenaustauscher, 2. Aufl., Berlin 1964

Ionenaustausch

- /17/ E. Blasius und F. Wolf: Probleme des Ionenaustausches in wasserfreien ionisierenden Lösungsmitteln; in Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen. Hrsg. K. Issleib, Berlin, 1962
- /18/ C.L. Burger: The Interaction of Dyes with Ion Exchange Resins. J. Chromatogr. 26 (1967) 334
- /19/ G. Dickel und J.W. Hartmann: Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationen-Austauschern bei der Wasseraufnahme. Z. phys. Ch. N. F. 23 (1960) 1
- /20/ G. Dickel: Thermische Behandlung der Ionenaustauschgleichgewichte nach dem Gibbs-Donnan-Guggenheimschen Membranmodell. Z. phys. Ch. N. F. 25 (1960) 233
- /21/ G. Dickel und K. Bunzl: Das Quellungsverhalten von Ionenaustauschern; I. Der Quellungsdruck nach der Gibbs-Kelvin-Vorstellung. Z. phys. Ch. N. F. 39 (1963) 198
- /22/ G. Dickel und K. Bunzl: Untersuchung der Hydratationszustände von Kunstharzionenaustauschern mittels DK-Messungen. Makromol. Ch. 79 (1964) 54
- /23/ G. Dickel und K. Bunzl: Über das Gefrieren des Wassers in Ionenaustauschern und deren Porenstruktur. Z. phys. Ch. N. F. 51 (1966) 13
- /24/ R.H. Dinis, M.T. Emerson und G.R. Choppin: Nuclear Magnetic Resonance Study of Ion-Exchange Resins I; Hydrated Dowex - 50 Resins. J. Phys. Ch. 67 (1963) 1178
- /25/ R.G. Fessler und H.A. Strobel: Nonaqueous Ion Exchange II; Univalent Cation Exchange in Alcohols and Methanol-Water, and Methanol-Ethanol Mixtures. J. Phys. Ch. 67 (1963) 2562
- /26/ K. Gärtner, R. Griessbach und E. Anton: Porenstrukturuntersuchungen von Kunstharzaustauschern durch Austauschadsorption großer organischer Farbstoffe. Kolloid-Z. 175 (1961) 123
- /27/ A. Ghodstinat, J.L. Pauley, Teh-hsuen Chen und M. Quirk: Ion-Exchange Processes in Aqueous Dimethylformamide Mixtures. J. Phys. Ch. 70 (1966) 521

- /28/ N.A. Ismailow: Ionenaustauscher als hochmolekulare Polyelektrolyte. Z. phys. Ch. 215 (1960) 314
- /29/ R. Kurim: Macroreticular Ion Exchange Resins. J.A.C.S. 84 (1962) 305
- /30/ J.A. Marinsky: Prediction of Ion-Exchange. J. Phys. Ch. 71 (1967) 1572
- /31/ D.J. Pietrzyk: Ion-Exchange Resins in Nonaqueous Solvents - III. Talanta 16 (1969) 169
- /32/ J.S. Redinha und J.A. Kitchener: Thermodynamics of Ion-Exchange Processes. Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 515
- /33/ J. Seidl und J. Malinsky: Zur Porosität von mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolionenaustauschern; in Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen. Hrsg. K. Issleib, Berlin 1962
- /34/ J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek und W. Heitz: Makroporöse Styrol-Divinylbenzol-Copolymere und ihre Verwendung in der Chromatographie und zur Darstellung von Ionenaustauschern. Advances in Polymer Science / Fortschritte der Hochpolymerenforschung Bd. 5, S. 113
- /35/ K.A. Ulbricht: Kalorimetrische und dielektrische Untersuchungen über Alkoholanlagerung an Kunstharz-Kationenaustauschern. Dissertation München 1964
- /36/ G. Zundel: Hydratstruktur und zwischenmolekulare Wechselwirkung in Polyelektrolyten. Ang. Ch. 81 (1969) 507

7.3

Lösungsmittel und Lösungen

- /37/ E.M. Arnett und D.R. McKelvey: Enthalpies of Transfer from Water to Dimethyl Sulfoxide for Some Ions and Molecules. J.A.C.S. 88 (1966) 2598
- /38/ C.J.F. Böttcher: $\alpha(\text{ClO}_4^-)$. Rec. Trav. Chim. 65, 19/38 (1946) 24
- /39/ O.D. Bonner und G.B. Woolsey: The Effekt of Solutes on the Structure of Water. J. Phys. Ch. 72 (1968) 899
- /40/ B.E. Conway: Electrolyte Solutions - Solvation and Structural Aspects. Am. Rev. Phys. Chem. 17 (1966) 481

- 113 -
- /41/ A. D'Aprano und R.M. Fuoss: Electrolyte-Solvent Interaction; X. Dipole Solvation. J. Phys. Ch. 67 (1963) 1722
 - /42/ M. Della Monica, L. Janelli und U. Lamanna: Physicochemical Properties of Sulfolane. J. Phys. Ch. 71 (1968) 1068
 - /43/ M. Della Monica und U. Lamanna: Solvation Numbers of Some Ions in Sulfolane by Conductance Measurements. J. Phys. Ch. 72 (1968) 4329
 - /44/ M. Della Monica und L. Senatore: Solvated Radius of Ions in Nonaqueous Solvents. J. Phys. Ch. 74 (1970) 205
 - /45/ R.M. Diamond: The Aqueous Solution Behavior of Large Univalent Ions. A New Type of Ion-Pairing. J. Phys. Ch. 67 (1963) 2513
 - /46/ R.S. Drago, B. Wayland und R.L. Carson: Donor Properties of Sulfoxides, Alkyl Sulfites, and Sulfones. J.A.C.S. 85 (1963) 3125
 - /47/ Yung-Chi Wu und H.L. Friedmann: Heats of Solutions of Some Trifluoroacetates, Tetraphenylborates, Jodides, and Perchlorates in Water and in Propylene Carbonate and the Relative Enthalpies of Solvations of the Alkali Metal Ions in Propylene Carbonate. J. Phys. Ch. 70 (1966) 501
 - /48/ H.L. Friedmann: Regularities and Specific Effects in Enthalpies of Transfer of Ions from Water to Aprotic Solvents. J. Phys. Ch. 71 (1967) 1723
 - /49/ Gmelin: $r(\text{H}_2\text{O})$. O 3, 5, S.1285
 - /50/ Gmelin. Eigenschaften des Chloridions. Cl 6, Erg. B 1
 - /51/ Gmelin: Hydratation des ClO_4^- . Cl 6, B 2, S. 449
 - /52/ H.G. Hertz: Die Struktur der Solvathülle gelöster Teilchen. Angew. Chem. 82 (1970) 91
 - /53/ H.G. Hertz: Magnetische Kernresonanzuntersuchungen zur Struktur von Elektrolytlösungen; in /9/
 - /54/ R.L. Kay und E.Ch. Evers: Solutions of Electrolytes in Nonaqueous Solvents und Mixtures. Ann. Rev. Phys. Ch. 11 (1960) 21

- /55/ R.L. Kay, B.J. Hales und G.P. Cunningham: The Conductance and Association Behavior of the Alkali Metal Perchlorates and Tetraphenylborides in Anhydrous Acetonitrile. *J. Phys. Ch.* 71 (1967) 3925
- /56/ M.L. Huggins: 50 Jahre Theorie der Wasserstoffbrückenbindung. *Angew. Chem.* 83 (1971) 163
- /57/ W. Liptay: Elektrochromie - Solvatochromie. *Angew. Chem.* 81 (1969) 195
- /58/ W. Luck: Über die Assoziation des flüssigen Wassers. *Fortschritt chem. Forsch.* 4 (1965) 653/781
- /59/ R.P. Marchi und H. Eyring: Applications of Significant Structure Theory of Water. *J. Phys. Ch.* 68 (1964) 221
- /60/ D. Martin, A. Weise und H.-J. Niclas: Das Lösungsmittel Dimethylsulfoxid. *Angew. Chem.* 79 (1967) 340
- /61/ E.R. Nightingale, Jr.: Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. *J. Phys. Ch.* 63 (1959) 1381
- /62/ Notley und Spiro: Ion Solvation in Formamide. *J. Phys. Ch.* 70 (1966) 1502
- /63/ A.J. Parker: The Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents. *Quart. Rev.* 16 (1962) 163
- /64/ B.W. Clare, P. Cook, ECF. Co, Y.C. Mac und A.J. Parker: Solvation of Ions; IX. The Effect of Anion Solvation on Acid Dissociation Constants in Methanol, Water, Dimethylformamide, and Dimethylsulfoxide. *J.A.C.S.* 88 (1966) 1911
- /65/ A.J. Parker: Protic Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. *Chem. Rev.* 69 (1969) 1
- /66/ Electrolytes. Proceedings of an International Symposium, held in Trieste, June 1959. Ed. B. Pesce, London 1962
- /67/ J.E. Prue und P.J. Sherrington: Test on the Fuoss-Onsager Conductance Equation and the Determination of Ion Sizes in Dimethylformamide. *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1795

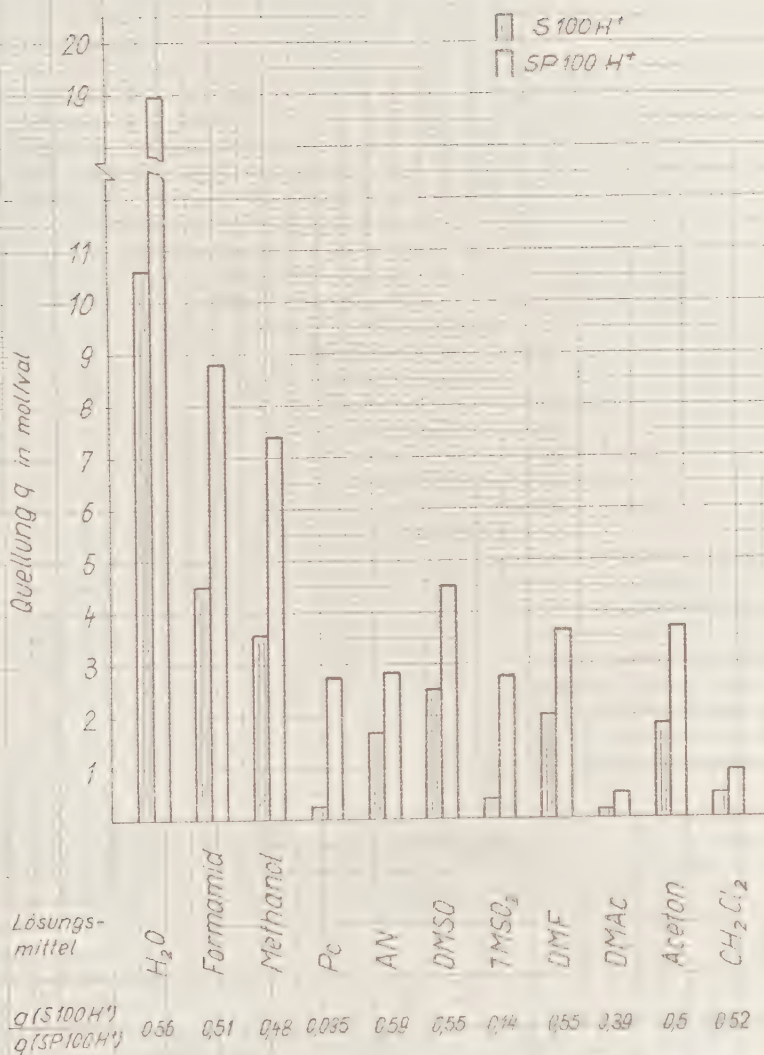
- /68/ Chr. Reichardt: Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität. *Angew. Chem.* 77 (1965) 30
- /69/ Warren R. Reynolds: Dimethylsulfoxide in Inorganic Chemistry. *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 12, N.Y. 1970
- /70/ A.P. Rutskov: Molvolumen des ClO_4^- in Wasser. *ZH Fiz Khim* 28 (1954) 402/13, 405
- /71/ M. Salomon: The Thermodynamics of Ion Solvation in Water and Propylenecarbonate. *J. Phys. Ch.* 74 (1970) 2519
- /72/ L.G. Savedoff: Conductance of Electrolytes in Anhydrous Acetone. *J.A.C.S.* 88 (1966) 664
- /73/ H.L. Schläfer und W. Schaffernicht: Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen. *Angew. Chem.* 72 (1960) 618
- /74/ G. Somson und J. Coops: Enthalpies of Solvation of Alkali Halides in Formamide; I. *Recueil* 84 (1965) 985
- /75/ E. Wicke: Strukturbildung und molekulare Beweglichkeit im Wasser und in wässrigen Lösungen. *Angew. Chem.* 78 (1966) 1
- /76/ V. Gutmann: Die Ionisation (Heterolyse) kovalenter Verbindungen als koordinationschemische Erscheinung. *Angew. Chem.* 82 (1970) 858

Nachtrag zu 7.1

- /77/ R. Billet, Grundlagen der thermischen Flüssigkeitszerlegung, Mannheim 1962

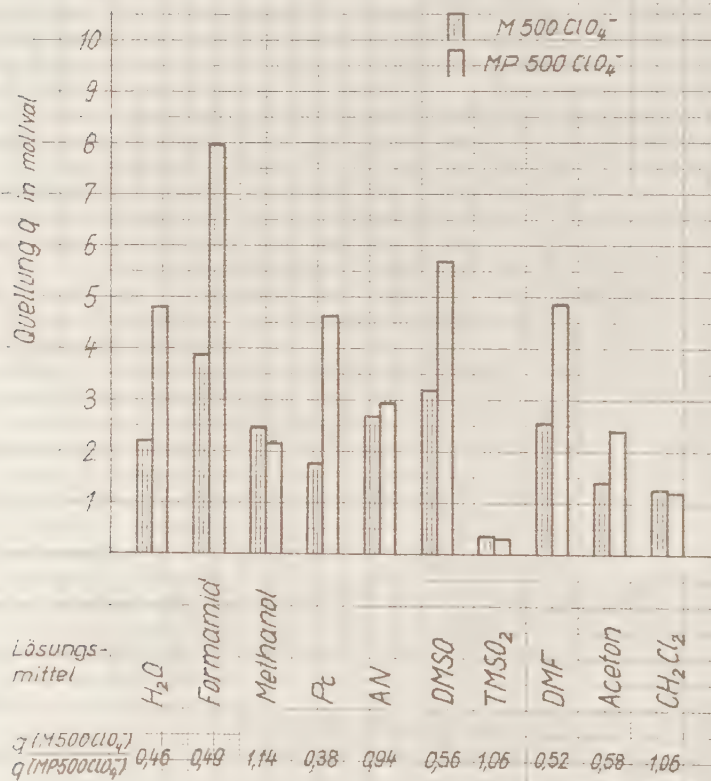
8. Anhang (Balkendiagramme)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 8.1 | Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Kationen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel | S. 137 |
| 8.2 | Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Anionen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel | S. 138 |
| 8.3 | Vergleich der Lösungsmittel-Volumina V_q in gequollenen nichtporösen und hochporösen Kationen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel | S. 139 |
| 8.4 | Vergleich der Lösungsmittel-Volumina V_q in gequollenen nichtporösen und hochporösen Anionen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel | S. 140 |

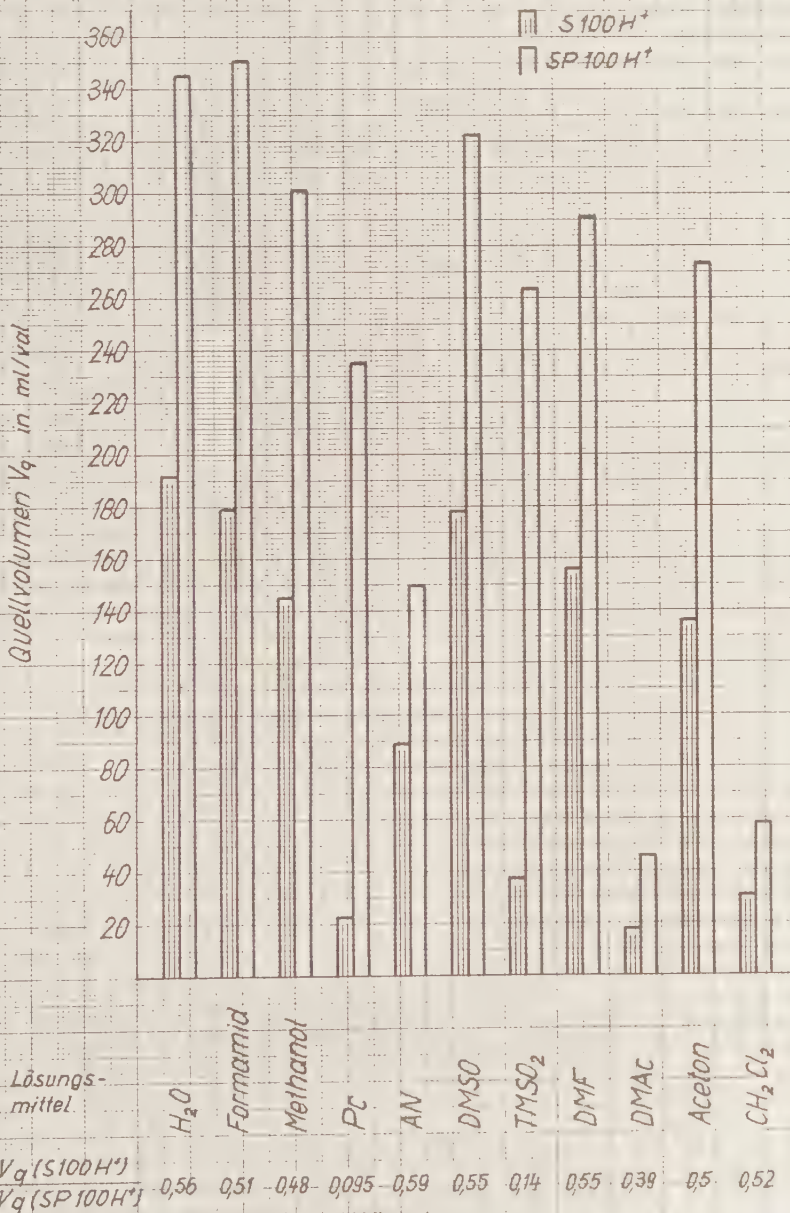


8.1

Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Kationen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_1 -Wert der Lösungsmittel

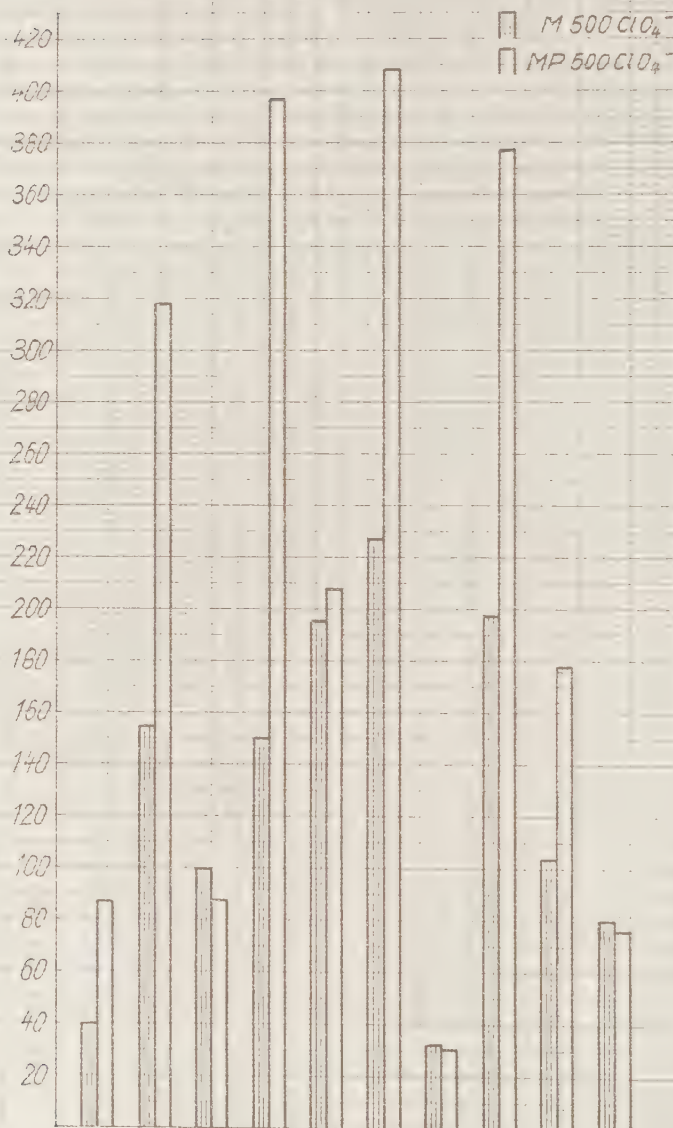


0.2 Vergleich der Quellung q nichtporöser und hochporöser Anionen-Austauscher, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel



8.3 Vergleich der Lösungsmittel-Volumina V_q in gequollenen nicht-porösen und hochporösen Kationen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel

Quellvolumen V_q in ml/val



Lösungs-
mittel

$V_q(M 500 ClO_4^-)$
 $V_q(MP 500 ClO_4^-)$

H₂O 0,46
Formamid 0,49
Methanol 1,14
Pc 0,38
AN 0,49
DMSO 0,56
TMSO₄ 1,06
DMF 0,52
Aceton 0,58
CH₂Cl₂ 1,06

8.4 Vergleich der Lösungsmittel-Volumina V_q in gequollenen nichtporösen und hochporösen Anionen-Austauschern, geordnet nach fallendem E_T -Wert der Lösungsmittel.

Lebenslauf

Am 10. 2. 1932 wurde ich als Sohn des Verlagsdirektors Max Amann und seiner Ehefrau Anna, geb. Fuchs, in München geboren.

Von 1938 bis 1942 besuchte ich in München die Volksschule, ab 1942 das Wilhelmsgymnasium, wo ich 1951 die Reifeprüfung ablegte. Nach meiner Immatrikulation an der Universität München im Wintersemester 1951/52 studierte ich zunächst Botanik und Zoologie, ab dem Wintersemester 1952/53 Chemie. Die Prüfungen zum Vordiplom bestand ich 1954, die Diplom-Hauptprüfung 1957. Meine Diplomarbeit über Isotopentrenneffekte an Ionenaustauschern führte ich von 1958 bis 1960 am Physikalisch-chemischen Institut der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Dickel durch. Daran anschließend beschäftigte ich mich ab 1961 im Rahmen einer Doktorarbeit mit der Isotopentrennung an Ionenaustauschern. Diese Arbeit mußte jedoch 1963 aus versuchstechnischen Gründen abgebrochen werden. Im Januar 1964 begann ich, ebenfalls unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Dickel, mit der vorliegenden Dissertation.

Meine finanzielle Situation zwang mich seit Beginn des Studiums zum regelmäßigen Gelderwerb. U. a. war ich von Februar 1955 bis Dezember 1957 als Laborant, vom 1.1.1958 bis 31.4.68 als Chemiker bei der Gesellschaft für Ernährungsbiologie, einer Körperschaft des öffentlichen Rechts, tätig. Ab Mai 68 bis zur Vorlage dieser Doktorarbeit beschäftigte ich mich zusätzlich mit dem Studium der Physik, der Anthropologie und der Naturheilkunde.

1961 verheiratete ich mich mit der Metallographin Hertha Stetter; im gleichen Jahr wurde mein Sohn Julian geboren.

